

Universidade do Minho  
Escola de Ciências

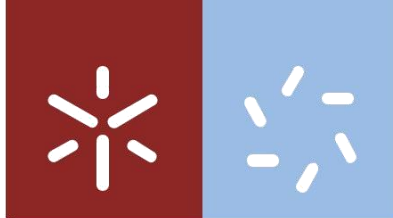
Bruna Machado da Silva

Nanoestruturas compósitas magnéticas por  
ablação laser

Bruna Machado da Silva Nano Nanoestruturas compósitas magnéticas por ablação laser

UMinho|2019

Janeiro de 2019



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Bruna Machado da Silva

## **Nanoestruturas compósitas magnéticas por ablação laser**

Dissertação de Mestrado  
Física

Trabalho efetuado sob a orientação de  
**Doutor Bernardo Gonçalves Almeida**

Janeiro de 2019



## DECLARAÇÃO

**Nome:** Bruna Machado da Silva

**Endereço eletrónico:** mdasilvabruna@gmail.com **Telefone:** 913151941

**Número do Bilhete de Identidade:** 14556520 3 ZY6

**Título dissertação:** “Nanoestruturas compósitas magnéticas por ablação laser”

**Orientador:** Doutor Bernardo Gonçalves Almeida

**Ano de conclusão:** 2019

**Designação do Mestrado:** Física

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A  
REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Universidade do Minho, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## Agradecimentos

Prestes a findar mais uma etapa da minha aprendizagem em Física, é minha vontade agradecer aos que contribuíram para a realização deste mestrado:

Primeiramente, agradeço ao Professor Doutor Bernardo Almeida pela oportunidade que me deu de realizar esta dissertação sob a sua orientação. Agradeço também pela sua dedicação, enorme disponibilidade, paciência e boa disposição, dia após dia.

Ao Diogo, pela ajuda incansável na fase final da produção e caracterização das amostras.

Ao Sr. Azevedo, pela sua hospitalidade, animação e empenho na execução das medidas de raios-X.

À Doutora Edith Avila pelo seu profissionalismo, apoio e paciência nas análises em SEM.

Ao Doutor José Santos, pela sua disponibilidade e rapidez no enchimento do gás do laser e outras assistências técnicas.

Aos docentes e colegas com quem tive a honra de aprender desde o primeiro dia da licenciatura em Física.

Por fim, ao Luís Miguel, aos meus pais e ao meu irmão pela confiança, apoio incondicional e sem dúvida imprescindível.



## Resumo

Os filmes finos multiferróicos nanoestruturados construídos pela combinação de materiais magnetostritivos e piezoelétricos têm, desde a década de 60, atraído interesse científico e tecnológico. Além de possuírem ferroeletricidade e ferromagnetismo em cada fase individual, mostram um acoplamento mediado por tensão mecânica entre suas propriedades magnéticas e elétricas, denominado por efeito magnetoelétrico. Esse acoplamento entre seus graus de liberdade magnético e elétrico pode então dar origem a novos fenômenos e aplicações físicas. Neste contexto, a melhoria da transferência de deformação entre as fases em compósitos multiferróicos pode ser alcançada em nanoestruturas, devido à capacidade de combinar os materiais a nível atômico. A exploração de novos materiais e sistemas envolvendo múltiplas funcionalidades na mesma estrutura (elétrica, magnética e ótica) amplia as perspectivas de possíveis aplicações.

Neste trabalho foram sintetizados sistemas multiferróicos, constituídas por filmes ferroelétricos preparados sobre substratos magnetostritivos (ferromagnéticos) e bicamadas de um ferroelétrico preparado sobre um filme ferromagnético. Iniciou-se pelo estudo de  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  (BCZT), um bom piezoelétrico, sobre metglas, um material magnético amorfo com uma magnetostricção alta, candidatos a formar nanoestruturas multiferróicas com acoplamento elevado. Contudo, o BCZT cristaliza a  $700^\circ\text{C}$  e o metglas tende a decompor-se a  $450^\circ\text{C}$ . Considerando a baixa penetração do feixe de laser excímeros ( $\lambda = 248\text{nm}$ ) no material, realizou-se a deposição da fase BCZT a baixas temperaturas ( $400^\circ\text{C}$ ), e procedeu-se posteriormente ao recozimento laser para cristalizar o filme. Foi caracterizada a influência dos diferentes parâmetros de preparação sobre a cristalização dos filmes e sobre as suas propriedades elétricas. Estudou-se também um outro sistema, depositando-se titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$  na superfície de substratos de terfenol. Caracterizaram-se as propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas.

O niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ) é também um material ferroelétrico ( $T_c=1230^\circ\text{C}$ ) amplamente utilizado em dispositivos eletro-óticos. Devido às suas elevadas propriedades piezoelétricas, piroelétricas, eletro-ópticas, birrefringentes, fotorrefrativas e fotoelásticas, apresenta uma rica variedade de propriedades favoráveis às aplicações. Por outro lado, a ferrite de cobalto apresenta uma anisotropia magnetocristalina alta e magnetostricção elevada, tornando-a adequada para aplicação em filmes finos compósitos magnetoelétricos. Foram

preparados filmes finos bicamada, compostos por uma camada de  $\text{LiNbO}_3$  depositada sobre um filme de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , por ablação a laser em substratos de Si cobertos com platina (001). As suas propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas foram caracterizadas. As medidas de difração de raios X mostram que os filmes são policristalinos, apresentando a fase ferroelétrica romboédrica no  $\text{LiNbO}_3$  e a estrutura cúbica no  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . As imagens de microscopia eletrônica mostram filmes densos, com espessuras de camada de ferrite de cobalto e niobato de lítio na faixa de 100-200nm e 400-800nm, respetivamente. As suas propriedades dielétricas foram caracterizadas por espectroscopia de impedância, para temperaturas de 15-200°C e na faixa de frequência de 10Hz - 3MHz. Utilizando modelos apropriados para o comportamento da polarização (Cole-Cole, Havriliak-Negami) e incluindo uma contribuição de condutividade, modelizou-se e ajustou-se a permitividade elétrica (componentes real e imaginária), para obter os tempos de relaxação e energias de ativação. Como tal, a influência das condições de síntese nas propriedades dielétricas dos filmes e, em particular, sua evolução com espessuras de camadas individuais, são discutidas e apresentadas.



## Abstract

Nanostructured multiferroic thin films constructed by the combination of magnetostrictive and piezoelectric materials have recently attracted scientific and technological interest. In addition to having ferroelectricity and ferromagnetism in each individual phase, they show a coupling between their magnetic and electrical properties, called the magnetoelectric effect. This coupling may then give rise to new physical phenomena and applications. In this context, improvement of the strain transfer between the phases in multiferroic composites can be achieved in nanostructures, due to the ability to combine the materials at the atomic level. Additionally, the exploration of new materials and systems involving multiple functionalities in the same structure (electric, magnetic and optical) broaden the prospects of potential applications.

In this work, we have synthesized multiferroic systems, constituted for ferroelectric films prepared on magnetostrictive (ferromagnetic) substrates and bilayers of a ferroelectric prepared on a ferromagnet. Initially,  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  (BCZT), a good piezoelectric, was prepared on metglas, an amorphous magnetic material with a high magnetostriction. However, to crystallize, BCZT must be deposited at  $700^\circ\text{C}$ , while metglas tends to decompose above  $450^\circ\text{C}$ . As such, considering the low penetration of the excimer laser beam ( $\lambda = 248\text{ nm}$ ) inside a material, the BCZT phase was deposited at low temperatures ( $400^\circ\text{C}$ ) and then was laser annealed to crystallize the film. The influence of the different preparation parameters on the crystallization films and on their electrical properties were characterized. In the same way, a study was performed on barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) films prepared on the surface of terfenol substrates.

On the other hand, lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ) is a ferroelectric material ( $T_c = 1230^\circ\text{C}$ ) widely used in electro-optical devices. Due to its high piezoelectric, pyroelectric, electro-optical, birefringent, photorefractive and photoelastic properties, lithium niobate presents a rich variety of favourable properties towards applications. Additionally, cobalt ferrite presents a high magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction, making it suitable for application in magnetoelectric composite thin films. Thus, bilayer composite thin films, composed by a  $\text{LiNbO}_3$  layer deposited over a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  film have been prepared by laser ablation on platinum covered Si (001) substrates. Their structural, microstructural and dielectric properties were characterized. The X-ray diffraction measurements show that the films are polycrystalline,

presenting the  $\text{LiNbO}_3$  rhombohedral ferroelectric phase and the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cubic spinel structure. The SEM micrographs show dense films, with cobalt ferrite and lithium niobate layer thicknesses in the range 100-200nm and 400-800nm, respectively. Their dielectric properties were characterized by impedance spectroscopy, for temperatures 15-200°C and in the frequency range 10Hz – 3MHz. Using appropriate models for the behavior of the polarization (Cole-Cole, Havriliak-Negami), as well as including a conductivity contribution, the electrical permittivity (real and imaginary components) was modelled and fitted, in order to obtain the relaxation times and activation energies. As such, the influence of the synthesis conditions on the dielectric properties of the films and, in particular, their evolution with individual layer thicknesses, was discussed and presented.

## Índice

|  |      |
|--|------|
| Agradecimentos .....                                   | iii  |
| Resumo.....  | v    |
| Abstract .....   | vii  |
| Índice .....   | ix   |
| Lista de Figuras .....                                 | xiii |
| Lista de tabelas.....                                  | xix  |
| 1. Introdução e Estrutura da Tese .....                | 1    |
| 1.1. Introdução.....                                   | 1    |
| 1.2. Estrutura da Tese .....                           | 3    |
| 2. Estado de Arte.....                                 | 5    |
| 2.1. Ferroeletricidade.....                            | 5    |
| 2.2. Piezoeletricidade.....                            | 8    |
| 2.3. Materiais ferromagnéticos.....                    | 9    |
| 2.4. Materiais multiferróicos.....                     | 11   |
| 2.4.1. Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos ..... | 11   |
| 2.4.2. Compósitos multiferróicos .....                 | 12   |
| 2.5. Materiais dielétricos.....                        | 14   |
| 2.6. Polarização em materiais dielétricos .....        | 14   |
| 2.7. Polarização orientacional .....                   | 19   |
| 2.8. Materiais utilizados .....                        | 22   |
| 2.8.1. Titanato de Bário .....                         | 23   |
| 2.8.2. BCZT.....                                       | 26   |
| 2.8.3. Metglas 2826 MB .....                           | 26   |
| 2.8.4. Ferrite de cobalto .....                        | 26   |
| 2.8.5. Niobato de lítio.....                           | 27   |

|   |    |
|---|----|
| 3. Técnicas Experimentais de Produção.....  | 29 |
| 3.1. Ablação Laser .....  | 29 |
| 3.1.1. Vaporização do material do alvo.....   | 30 |
| 3.1.2. Transporte da pluma do material .....  | 32 |
| 3.1.3. Deposição das partículas no substrato. ....                                  | 32 |
| 3.1.4. Fatores que influenciam a deposição.....                                     | 33 |
| 3.1.5. Temperatura.....   | 34 |
| 3.1.6. Parâmetro do laser.....  | 34 |
| 3.1.7. Pressão base.....  | 35 |
| 3.1.8. Alvo.....  | 35 |
| 3.1.9. Equipamento .....  | 36 |
| 3.1.10. Vantagens e Desvantagens .....  | 37 |
| 3.2. Recozimento Laser .....  | 37 |
| 4. Técnicas Experimentais de Caracterização .....                                   | 41 |
| 4.1. Difração de raios-X .....  | 41 |
| 4.2. Microscopia eletrônica de varrimento.....                                      | 43 |
| 4.3. Espectroscopia de dispersão de energias .....                                  | 46 |
| 4.4. Caracterização dielétrica .....  | 46 |
| 5. Estudo dos materiais utilizados.....   | 49 |
| 5.1. Filmes de BCZT sobre metglas.....  | 49 |
| 5.1.1. Difração de raios-X .....  | 51 |
| 5.1.2. Caracterização dielétrica .....  | 58 |
| 5.2. Titanato de bário em substrato de terfenol.....                                | 66 |
| 5.2.1. Microscopia eletrônica de varrimento .....                                   | 67 |
| 5.2.2. Difração de raios-X .....  | 70 |
| 5.2.3. Caracterização dielétrica .....  | 72 |
| 5.3. Amostras de bicamada de $\text{LiNbO}_3$ sobre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ..... | 76 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.3.1. Microscopia eletrônica de varrimento ..... | 77  |
| 5.3.2. Difração de raios-X .....                  | 85  |
| 5.3.3. Caracterização dielétrica .....            | 88  |
| 6. Conclusões.....                                | 97  |
| 7. Referências.....                               | 101 |



## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Relação entre classes de redes cristalinas.....   | 5  |
| Figura 2: Domínios ferroelétricos: (A) conjunto de domínios com orientação aleatória, no seu estado natural; (B) domínios numa dada direção consequência de um campo elétrico externo aplicado; (C) a maioria dos domínios continuam ordenados após retirar o campo elétrico inicialmente aplicado. ....  | 6  |
| Figura 3: Ciclo de histerese típico de materiais ferroelétricos.....  | 7  |
| Figura 4: Crescimento e rotação dos domínios magnéticos. ....   | 9  |
| Figura 5: Ciclo de histerese típico de materiais ferromagnéticos. ....  | 10 |
| Figura 6: a) Relação entre materiais magnetoelétricos e multiferróicos. b) Esquema dos diferentes tipos de acoplamento presentes nos materiais. Salienta-se os materiais com acoplamento das ordens elétricas e magnéticas, denominados por materiais magnetoelétricos. ....                              | 11 |
| Figura 7: Material multiferróico magnetoelétrico compósito constituído por uma camada ferroelétrica (rosa) e uma camada ferromagnética (roxa). a) Efeito direto magnetoelétrico, b) Efeito inverso magnetoelétrico. Adaptado de [15].....   | 13 |
| Figura 8: Esquema representativo das principais estruturas de combinação das fases [27]. ....   | 14 |
| Figura 9: Diferentes mecanismos de polarização.....   | 15 |
| Figura 10: Dependência da constante dielétrica com o período de oscilação do campo elétrico externo aplicado e influência dos diferentes mecanismos de polarização. Adaptado de [23]. ....  | 17 |
| Figura 11: Esquema representativo da estrutura cúbica do BaTiO <sub>3</sub> . ....  | 23 |
| Figura 12: Esquema representativo de duas polarizações elétricas opostas e posição do íon Ti <sup>4+</sup> . ....   | 24 |
| Figura 13: Dependência da constante dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) em função da temperatura para um monocristal monodomínio de BaTiO <sub>3</sub> [23]. ....  | 24 |
| Figura 14: Diagrama de fases para o titanato de bário em função do tamanho de grão e da temperatura, entrando em consideração com as tensões mecânicas internas resultantes da distorção ferroelétrica não relaxada por uma estrutura de domínios (baseado no modelo de Ginsburg-Landau-Devonshire). .... | 25 |
| Figura 15: Célula unitária da ferrite de cobalto [32]. ....   | 27 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 16: Estrutura atômica do niobato de lítio na fase paraelétrica (a) e na fase ferroelétrica. ....  | 28 |
| Figura 17: Câmara de deposição por ablação laser [27]. ....  | 30 |
| Figura 18: Esquema de uma câmara de deposição por ablação laser. Adaptado de [27]. ....  | 30 |
| Figura 19: Esquema do processo de ablação laser. a) absorção inicial da radiação incidente e consequente fusão da superfície; b) propagação do fluxo de calor pelo alvo, levando à vaporização de uma maior quantidade de material, formando uma pluma; c) a vaporização e interação da radiação incidente com a pluma, formando um plasma; d) arrefecimento e solidificação do alvo. .... | 31 |
| Figura 20: Representação esquemática dos três modos de crescimento do filme [10].  | 33 |
| Figura 21: Taxa de deposição de impurezas em função da pressão base [27]. ....   | 35 |
| Figura 22: Sistema ótico associado à técnica de ablação laser [27]. ....   | 36 |
| Figura 23: Imagem infravermelha da variação da temperatura durante o recozimento laser. A placa representa uma amostra. ....   | 38 |
| Figura 24: Esquema representativo da difração de Bragg numa rede cristalina [27]. ....   | 41 |
| Figura 25: Difrátmetro de raios-X segundo a geometria de Bragg-Brentano. ....  | 42 |
| Figura 26: Representação esquemática da interação de um feixe de elétrons com uma amostra sólida [27]. ....  | 43 |
| Figura 27: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varrimento e seus componentes [27]. ....  | 45 |
| Figura 28: Equipamento de SEM presente no SEMAT. ....  | 46 |
| Figura 29: Representação da constante dielétrica como um vetor no plano complexo. ....   | 47 |
| Figura 30: Representação esquemática da montagem experimental utilizada para medidas dielétricas. ....   | 47 |
| Figura 31: Espectros de raios-X de conjuntos de amostras, com iguais condições de deposição e recozimento laser entre si e diferentes energias de ablação laser. ....  | 52 |
| Figura 32: Intensidade relativa do pico do BCZT aos 39° com o pico do metglas aos 45°, em função da energia por pulso de ablação laser, para os conjuntos de amostras números 1 e 2 (315mJ/pulso e 150mJ por pulso no recozimento, respetivamente). ....   | 52 |
| Figura 33: Conjuntos de amostras, com iguais condições de deposição e recozimento laser entre si e diferentes distâncias alvo-substrato, nomeadamente 3,5 e 5cm. ....  | 53 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 34: Intensidade relativa do pico do BCZT aos 39° com o pico do metglas aos 45° em função da distância alvo-substrato da ablação laser, para os conjuntos 3 (amostras 45A e 46A com 150mJ/pulso no recozimento) e 4 (amostras 45B e 46B com 315mJ por pulso no recozimento). ..... | 54 |
| Figura 35: Conjuntos de amostras, com iguais condições de deposição e recozimento laser entre si e com duração de recozimento entre 1500 e 4000 segundos. ....   | 55 |
| Figura 36: Intensidade relativa do pico do BCZT aos 39° com o pico do metglas aos 45° em função do tempo de recozimento laser, para o conjunto de amostras número 5. ....  | 56 |
| Figura 37: Conjuntos de amostras, com iguais condições de deposição e recozimento laser entre si e diferentes energias por pulso no recozimento, nomeadamente de 150mJ através de um divisor de feixe de 50/50 e 315mJ através de um divisor de feixe de 99/1. ....                      | 57 |
| Figura 38: Intensidade relativa do pico do BCZT aos 39° com o pico do metglas aos 45° em função da energia/pulso no recozimento laser, para o conjunto 6 (amostras 45A e 45B). .   | 58 |
| Figura 39: Capacidade em função da temperatura para a amostra 43C. ....  | 59 |
| Figura 40: $\tan(\delta)$ em função da temperatura para amostra 43C. ....  | 60 |
| Figura 41: Constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra para temperaturas entre os 19 e os 200°C para a amostra 43C. ....   | 61 |
| Figura 42: Ajuste da equação de Cole-Cole (32) para a amostra 43C a 160°C. ....  | 61 |
| Figura 43: Capacidade em função da temperatura para a amostra 44A. ....  | 62 |
| Figura 44: Constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra para temperaturas entre os 19 e os 200°C para a amostra 44A. ....   | 63 |
| Figura 45: Ajuste de Cole-Cole, descrita na equação (32), para a amostra 44A a 160°C. ....   | 64 |
| Figura 46: Parâmetro $\epsilon_{\infty}$ em função da temperatura para a amostra 43C para temperaturas entre 100 e 200°C. ....   | 65 |
| Figura 47: Parâmetro $\Delta\epsilon$ em função da temperatura para a amostra 43C para temperaturas entre 100 e 200°C. ....  | 65 |
| Figura 48: Parâmetro $\alpha$ em função da temperatura para a amostra 43C para temperaturas entre 100 e 200°C. ....  | 66 |
| Figura 49: Imagem de SEM da lateral da amostra TERBTO1, mostrando a espessura do filme de BTO. ....  | 68 |
| Figura 50: Imagem de SEM da superfície da amostra TERBTO1. ....  | 69 |
| Figura 51: Imagem de SEM da superfície da amostra TERBTO1 com maior ampliação. ....  | 69 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 52: Espetro de raios-X da amostra TERBTO1. A vermelho são visíveis os picos de BTO. ....   | 70 |
| Figura 53: Ajuste de uma função Lorentz referente ao pico (1 1 1) da amostra TERBTO1. ....  | 71 |
| Figura 54: Ajuste de duas funções Lorentz referentes aos picos (0 0 1) e (1 0 0) da amostra TERBTO1.....  | 71 |
| Figura 55: Capacidade em função da temperatura para a TERBTO1. ....   | 73 |
| Figura 56: Constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra TERBTO1 para temperaturas entre os 20 e os 200°C. .... | 74 |
| Figura 57: Logaritmo de $\epsilon''$ em função do logaritmo da frequência e ajuste linear do mesmo para a amostra TERBTO1 A 20°C. ....                  | 75 |
| Figura 58: Condutividade em função da temperatura. ....   | 75 |
| Figura 59: Imagem de SEM da lateral da amostra SiPtCFOLNO2.....   | 78 |
| Figura 60: Análise EDS da amostra SiPtCFOLNO2. ....   | 79 |
| Figura 61: Imagem de SEM da lateral da amostra SiPtCFOLNO4.....   | 79 |
| Figura 62: Análise EDS da amostra SiPtCFOLNO4. ....   | 80 |
| Figura 63: Imagem de SEM da lateral da amostra SiPtCFOLNO6.....   | 81 |
| Figura 64: Análise EDS da amostra SiPtCFOLNO6. ....   | 81 |
| Figura 65: Imagem de SEM da lateral da amostra SiPtCFOLNO8.....   | 82 |
| Figura 66: Análise EDS da amostra SiPtCFOLNO8. ....   | 82 |
| Figura 67: Imagem de SEM da superfície da amostra SiPtCFOLNO2. ....   | 84 |
| Figura 68: Imagem de SEM da superfície da amostra SiPtCFOLNO6. ....   | 84 |
| Figura 69: Imagem de SEM da superfície da amostra 8. ....   | 85 |
| Figura 70: Difractograma de raios-X das amostras de SiPtCFOLNO com diferentes tempos de deposição. ....   | 86 |
| Figura 71: Ajuste de uma função Lorentz referente ao pico de LNO (0 1 2) da amostra SiPtCFOLNO2. ....   | 87 |
| Figura 72: Permittividade real em função da temperatura, para frequências de 100, 1000 e 10000Hz.....   | 88 |
| Figura 73: Permittividade elétrica imaginária em função da temperatura, para amostra SiPtCFOLNO6. ....  | 89 |
| Figura 74: Constante dielétrica real em função da frequência para as temperaturas 19.5, 50, 100 e 145°C, para amostra SiPtCFOLNO6. ....                 | 89 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 75: Constante dielétrica imaginária em função da frequência para as temperaturas 19.5, 50, 100 e 145°C, para amostra SiPtCFOLNO6. ....                 | 90 |
| Figura 76: Constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real, para temperaturas de 19.5, 50, 100 e 145°C, para amostra SiPtCFOLNO6. .... | 91 |
| Figura 77: Ajuste Hamvriak-Negami da constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real, para a amostra SiPtCFOLNO6 a 50°C. ....          | 91 |
| Figura 78: Logaritmo de $1/\tau_1$ em função do inverso da temperatura e respetivo ajuste linear, para amostra SiPtCFOLNO6. ....                              | 93 |
| Figura 79: Logaritmo de $1/\tau_2$ em função do inverso da temperatura e respetivo ajuste linear, para amostra SiPtCFOLNO10. ....                             | 94 |



## Lista de tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Constantes associadas ao titanato de bário. ....   | 25 |
| Tabela 2: Condições de deposição por ablação laser e posterior recozimento laser. ...                              | 50 |
| Tabela 3: Parâmetros da amostra 43C a diferentes temperaturas, correspondentes à equação de Cole-Cole (32). ....   | 62 |
| Tabela 4: Parâmetros da amostra 43C a diferentes temperaturas, correspondentes à equação de Cole-Cole (32). ....   | 64 |
| Tabela 5: Condições de preparação das amostras TERBTO. ....  | 67 |
| Tabela 6: Tamanho de grão correspondente à amostra TERBTO1. ....   | 72 |
| Tabela 7: Condições de preparação das amostras SiPtCFOLNO. ....  | 77 |
| Tabela 8: Espessura das camadas de CFO e LNO para a amostra SiPtCFOLNO2, determinadas em SEM. ....                 | 78 |
| Tabela 9: Espessura das amostras de SiPtCFOLNO. ....   | 83 |
| Tabela 10: Parâmetros obtidos utilizando os ajustes do modelo de Hamvriak-Negami para a amostra SiPtCFOLNO6. ....  | 92 |
| Tabela 11: Parâmetros obtidos utilizando os ajustes do modelo de Hamvriak-Negami para a amostra SiPtCFOLNO9. ....  | 92 |
| Tabela 12: Parâmetros obtidos utilizando os ajustes do modelo de Hamvriak-Negami para a amostra SiPtCFOLNO10. .... | 93 |
| Tabela 13: Energias de ativação para as amostras SiPtCFOLNO6, SiPtCFOLNO9 e SiPtCFOLNO10. ....                     | 95 |



# 1. Introdução e Estrutura da Tese

## 1.1. Introdução

Os filmes finos compósitos multiferróicos constituídos por materiais ferromagnéticos e ferroelétricos têm sido, recentemente, alvo de grande interesse tanto sob o ponto de vista científico como tecnológico. Individualmente, apresentam características piezoelétricas e magnetostritivas. Deste modo, quando combinados, a interação mecânica entre eles dá origem a um acoplamento denominado de efeito magnetoelétrico. Este efeito possibilita o controlo da polarização elétrica por meio de um campo magnético e o controlo da magnetização através de campo elétrico. Esta característica é de grande interesse para aplicações tecnológicas. Refiram-se, nomeadamente, aplicações no ramo da microeletrónica, para memórias de múltiplos estágios onde a informação pode ser armazenada nas componentes elétrica, magnética ou em ambas, ou em sensores de campo magnético em que o sinal pode ser lido diretamente por meio de uma voltagem [1].

Historicamente, em 1888, Röntgen observou que um dielétrico adquiria magnetização quando movido na presença de um campo elétrico [2]. 17 anos mais tarde, o mesmo físico observou o efeito inverso [3]. Em 1894, Curie postulou a possibilidade da existência de um comportamento magnetoelétrico intrínseco em alguns materiais [4]. O efeito magnetoelétrico foi observado pela primeira vez, por Astrov no óxido de crómio ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), em 1960 [5].

Os materiais magnetoelétricos são, na sua maioria, de origem sintética. Atualmente, conhecem-se sete destes materiais, no entanto apenas dois são de origem natural [6]. No entanto, para além do número reduzido de materiais conhecidos, o seu acoplamento à temperatura ambiente é muito baixo [7][8]. Além disso, em magnetoelétricos intrínsecos a polarização ou a magnetização são normalmente baixas ou só se desenvolvem significativamente a temperaturas baixas.

Em 1972, Van Suchtelen propôs a produção de materiais magnetoelétricos combinando materiais com o produto de propriedades, formando compósitos. Utilizando as propriedades dos materiais com fases magnetostritiva e piezoelétrica, seria possível formar um acoplamento mecânico [9]. Assim, uma alteração da magnetização provocaria uma alteração mecânica que, consequentemente, conduziria uma alteração elétrica no material piezoelétrico. Com base nesta conceção, têm-se produzido compósitos com estas características, em variadas

geometrias de acoplamento entre as duas fases e distintas propriedades. Dada a possibilidade de escolha dos materiais das fases individuais, as magnetizações, as polarizações bem como o seu acoplamento, nestes compósitos, tendem a ser substancialmente mais altas que em materiais intrinsecamente magnetoelétricos.

Sob a forma de filmes finos a produção destes compósitos permite controlar o crescimento das camadas a nível atômico, e por consequência, estudar o acoplamento magnetoelétrico de forma detalhada. Concretamente, tem-se procurado estudar as tensões mecânicas associadas ao processo de deposição, a influência do substrato e a estequiometria dos filmes. Relativamente à produção, tem-se estudado especialmente as técnicas, os seus parâmetros e a relação entre estes e as propriedades dos filmes. Por outro lado, é importante alargar a gama de materiais ferroelétricos e ferromagnéticos que podem constituir estas nanoestruturas, em vista das suas potenciais aplicações.

Nesse âmbito, no presente trabalho, prepararam-se e estudaram-se novos sistemas multiferróicos, constituídos por filmes ferroelétricos preparados sobre substratos magnetostritivos (ferromagnéticos) e novas bicamadas de um ferroelétrico preparado sobre um filme ferromagnético.

O primeiro sistema estudado, é constituído por  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  (BCZT), um material piezoelétrico, sobre metglas, um material magnético amorfo com uma magnetostrição alta. O BCZT cristaliza a  $700^\circ\text{C}$  e o metglas tende a decompor-se a  $450^\circ\text{C}$ . Considerando a baixa penetração do feixe laser de excímeros ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) no material, realizou-se a deposição da fase BCZT a baixas temperaturas ( $400^\circ\text{C}$ ), e procedeu-se posteriormente ao recozimento laser para cristalizar o filme. De modo semelhante, estudou-se também um outro sistema, constituído por titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$ , depositado na superfície de substratos de terfenol.

Por fim, o terceiro sistema é formado por filmes finos bicamada, compostos por uma camada de niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ) ( $T_c=1230^\circ\text{C}$ ) depositada sobre um filme de ferrite de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). As bicamadas foram preparadas por ablação a laser em substratos de Si cobertos com platina (001). Estes filmes compósitos são de especial interesse devido às elevadas propriedades piezoelétricas, piroelétricas, eletro-ópticas, birrefringentes, fotorrefrativas e fotoelásticas do  $\text{LiNbO}_3$  e à alta anisotropia magnetocristalina, e elevada magnetostrição do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



Para os sistemas descritos anteriormente, foram estudadas as suas propriedades estruturais, microestruturais e caracterizadas propriedades dielétricas de vários perfis de deposição.

## 1.2. Estrutura da Tese

A presente tese de mestrado encontra-se dividida em sete capítulos. O capítulo 1 é composto pela introdução e uma breve descrição sobre os restantes seis capítulos.

O capítulo 2 apresenta alguns conceitos teóricos importantes para o estudo efetuado, como a ferroeletricidade, piezoeletricidade, materiais ferromagnéticos, multiferróicos e dielétricos. De seguida desenvolve-se o tema da polarização em materiais dielétricos e polarização orientacional, onde constam os modelos de relaxação de Debye, Cole-Cole e Havriliak-Negami. Neste capítulo apresentam-se ainda os materiais utilizados na produção dos filmes compósitos, nomeadamente o titanato de bário, o BCZT, o metglas, a ferrite de cobalto e o niobato de lítio.

No capítulo 3, faz-se uma apresentação das técnicas experimentais de produção utilizada, particularmente a ablação laser e o recozimento laser.

As técnicas experimentais de caracterização são descritas no capítulo 4, sendo elas a difração de raios-X (XRD), a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a espectroscopia de dispersão de energias e a caracterização dielétrica.

No capítulo 5 são estudadas as propriedades estruturais, microestruturais e caracterizadas propriedades dielétricas dos filmes finos de BCZT sobre metglas, de titanato de bário sobre terfenol e dos filmes finos bicamada, compostos por niobato de lítio e ferrite de cobalto.

As conclusões obtidas ao longo do trabalho e sugestões para trabalhos futuros são apresentados no capítulo 6.



## 2. Estado de Arte

As redes cristalinas podem ser classificadas segundo a sua geometria, entre 32 grupos cristalinos. Destes, 21 dizem respeito a estruturas sem centro de simetria (não centro-simétricas) e 11 apresentam centro de simetria (centro-simétricas) e por consequência, inexistência de propriedades polares.

Entre as 21 estruturas não centro-simétricas, 20 são capazes de produzir polarização elétrica sob ação de tensões mecânicas. Estas são denominadas por classes piezoelétricas. Destas 20 classes, 10 são classes polares, uma vez que apresentam um eixo polar e possuem uma polarização elétrica espontânea dependente da temperatura. Estas classes designam-se por piroelétricas. Ainda nesta classe, existem estruturas cristalinas ferroelétricas cuja polarização elétrica pode ser orientada por ação de um campo elétrico exterior. A Figura 1 ilustra a relação entre as classes referidas.

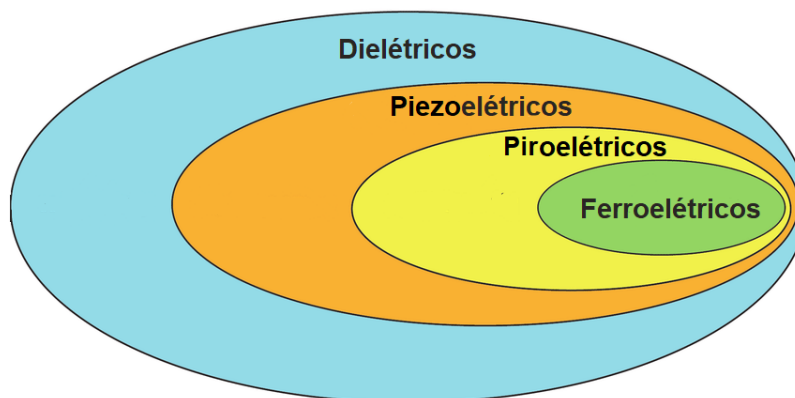


Figura 1: Relação entre classes de redes cristalinas.

### 2.1. Ferroeletricidade

A classe dos materiais ferroelétricos insere-se nos materiais dielétricos, tendo também propriedades piezoelétricas e piroelétricas. Estes apresentam uma polarização elétrica espontânea e reversível quando expostos a campos elétricos externos [10]. Abaixo de uma temperatura crítica, denominada temperatura de Curie ( $T_c$ ), as cargas deslocam-se dentro da célula unitária de tal modo que o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas, originando, em consequência, uma polarização elétrica.

À temperatura de Curie, nos materiais ferroelétricos, dá-se uma transição da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica. Neste processo há uma quebra de simetria e verifica-se que na transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica, ao subir a temperatura, a polarização elétrica desaparece. Esta transição é denominada de primeira ordem quando a polarização elétrica desaparece subitamente e de segunda ordem se esta ocorrer de forma contínua [11].

Num cristal ferroelétrico, na transição da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica, os dipolos elétricos alinham-se no mesmo sentido de forma a reduzir a energia da rede. Com a formação da fase ferroelétrica, a energia elétrica dos dipolos dispostos paralelamente acumula-se. Desta forma, para minimizar a energia electrostática acumulada, formam-se conjuntos de células unitárias com dipolos orientados paralelamente entre si, mas, em média no sentido oposto entre conjuntos diferentes. A estes conjuntos de células unitárias com dipolos orientados paralelamente dá-se o nome de domínios e encontram-se representados na Figura 2.

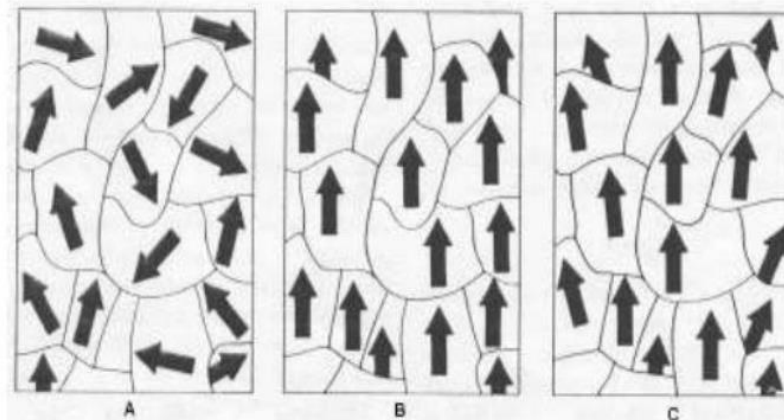


Figura 2: Domínios ferroelétricos: (A) conjunto de domínios com orientação aleatória, no seu estado natural; (B) domínios numa dada direção consequência de um campo elétrico externo aplicado; (C) a maioria dos domínios continuam ordenados após retirar o campo elétrico inicialmente aplicado [12].

Os materiais ferroelétricos têm tendência a conservar a sua polarização elétrica mesmo na ausência do campo elétrico aplicado, originando ciclos de histerese da polarização versus campo elétrico aplicado. Destes ciclos é possível retirar alguns parâmetros característicos importantes. A polarização de saturação,  $P_s$ , é a polarização máxima que o material atinge à medida que os dipolos se orientam paralelamente em consequência do campo elétrico aplicado. A polarização remanescente,  $P_R$ , representa a polarização que resta quando o campo elétrico aplicado é nulo. Ao campo externo de sentido inverso ao inicial, aplicado para remover

a polarização do material, dá-se o nome de campo coercivo. Apresenta-se o ciclo de histerese destes materiais na Figura 3 [13].

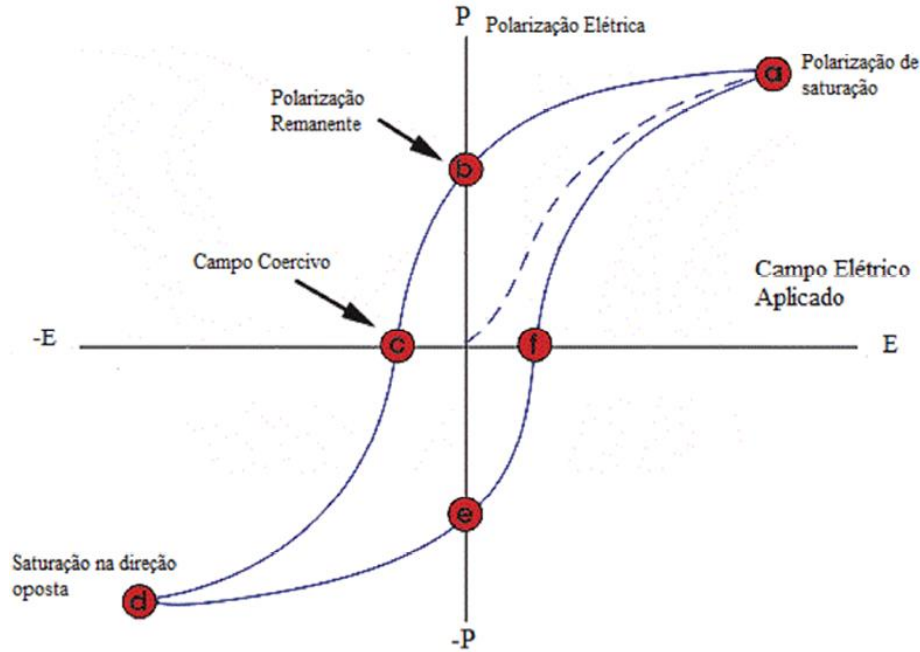


Figura 3: Ciclo de histerese típico de materiais ferroelétricos.

#### Teoria de Landau de transição de fase

A teoria de Landau é um modelo fenomenológico que descreve a transição de fase, num sistema em equilíbrio, considerando a simetria da rede do material. Esta apresenta-se com uma expansão em série da energia livre do sistema em função de um determinado parâmetro de ordem.

Considerando a transição ferroelétrica-paraelétrica no titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$ , o parâmetro de ordem adequado é a polarização,  $P$ . Usando este modelo, A. F. Devonshire propôs a seguinte expressão para a energia livre ( $F$ ), de modo a descrever referida transição:

$$F = -EP + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 \quad (1)$$

Sendo  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  coeficientes da expansão,  $E$  o campo elétrico e  $P$  a polarização [14]. Os termos em potências ímpares desaparecem por questões de simetria [15].

O valor de  $P$  em equilíbrio térmico é dado pelo mínimo de  $F$  em função de  $P$  pelo que, a polarização em equilíbrio sob ação de um campo elétrico externo satisfaz a condição:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \Rightarrow -E + \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \quad (2)$$

Para obter um estado ferroelétrico, considera-se nulo o coeficiente do termo  $P^2$ , a uma temperatura  $T_0$ :

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \quad (3)$$

sendo  $\alpha_0$  uma constante positiva.

Após alguma manipulação matemática [15], obtém-se que para as transições de fase de segunda ordem ( $\beta > 0$ ), a temperatura de Curie,  $T_C$  é igual a  $T_0$  e para as de primeira ordem ( $\beta < 0$ ), a temperatura de transição é maior que  $T_0$ . Esta diferença deve-se ao facto de nas transições de primeira ordem, o parâmetro de ordem ter descontinuidade em  $T_C$ .

No caso do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), verifica-se uma transição de primeira ordem na transição da fase ferroelétrica (fase com estrutura tetragonal) para a paraelétrica (fase com estrutura cúbica).

Na fase paraelétrica, a polarização é nula ( $P = 0$ ). Substituindo a equação (2) em (1), obtém-se:

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0 \alpha_0 (T - T_0)} \quad (4)$$

sendo  $\chi$  a suscetibilidade elétrica. A expressão anterior é denominada por lei de Curie-Weiss e é observada na maioria dos ferroelétricos para  $T > T_0$ .

## 2.2. Piezoeletricidade

A piezoeletricidade é uma propriedade de alguns dielétricos que permite que estes alterem a sua polarização elétrica quando sujeitos a uma tensão mecânica. Todos os materiais ferroelétricos são também piezoeletricos, embora o inverso não seja necessariamente verdade.

A equação (5) relaciona a polarização elétrica,  $P$  com as tensões mecânicas,

$$P = d \cdot \sigma \quad (5)$$

Onde  $P$  é a polarização,  $d$  é o coeficiente piezoelétrico e  $\sigma$  é a tensão mecânica. Esta propriedade é convertível. Ou seja, a aplicação de um campo elétrico externo,  $E$  produz uma deformação mecânica,  $x$  no material que, por sua vez, gera uma polarização elétrica:

$$x = d \cdot E \quad (6)$$

sendo  $d$  medido em C/N ou m/V.

### 2.3. Materiais ferromagnéticos

Os materiais ferromagnéticos apresentam uma magnetização espontânea e reversível quando sujeitos a um campo magnético externo [16]. Este fenómeno deve-se ao alinhamento dos momentos magnéticos no material, devido à interação de troca entre os momentos magnéticos vizinhos [27]. Neste processo, os domínios vão-se alinhando até todos terem a mesma orientação, atingindo-se, nesse ponto, a magnetização de saturação.

Estes materiais apresentam um crescimento/alinhamento de domínios e rotação dos dipolos magnéticos quando sujeitos a um campo magnético externo, de acordo com a Figura 4:

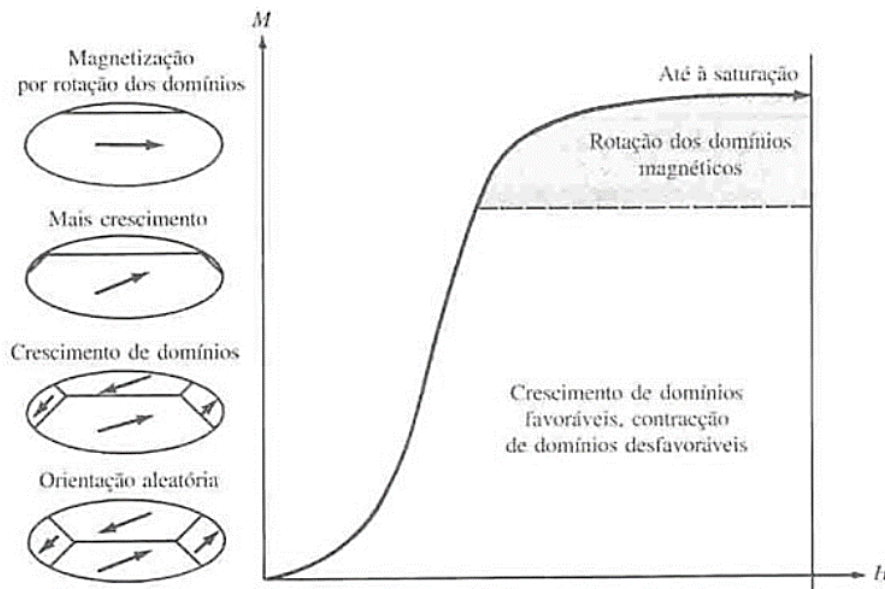


Figura 4: Crescimento e rotação dos domínios magnéticos.

Este comportamento dá origem a um ciclo de histerese, como se mostra na figura 5.

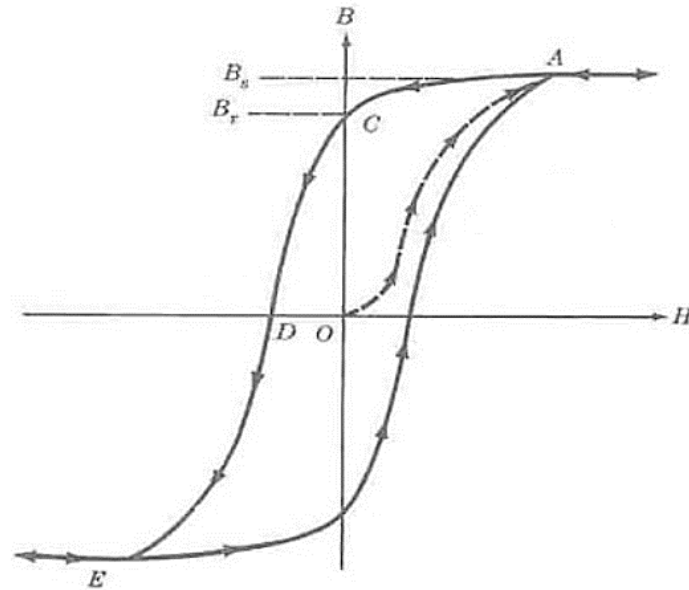


Figura 5: Ciclo de histerese típico de materiais ferromagnéticos.

No ciclo de histerese típicos dos materiais ferromagnéticos, inicialmente os domínios encontram-se desalinhados (ponto O). De seguida, aplica-se um campo magnético externo (curva AO) até atingir a magnetização de saturação (ponto A). Quando o campo magnético é retirado, observa-se que os domínios ferromagnéticos tendem a manter-se orientados. No entanto, esse efeito diminui com a diminuição do campo aplicado (até ao ponto C). A magnetização restante quando o campo aplicado é nulo denomina-se por magnetização remanescente ( $B_r$ ). Posteriormente, aplica-se um campo magnético no sentido inverso ao inicial, invertendo os domínios (ponto D). O campo magnético no qual a magnetização é nula designa-se por campo coercivo ( $B_c$ ). O valor no ponto E corresponde à magnetização de saturação inversa do ponto A.

Os materiais ferromagnéticos deixam de o ser acima de uma temperatura crítica denominada por Temperatura de Curie, na qual os materiais perdem o magnetismo permanentemente.

A lei de Curie-Weiss para materiais magnéticos permite determinar a suscetibilidade magnética na fase paramagnética:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)} \quad (7)$$

Sendo  $C$  uma constante específica do material. A lei prevê uma singularidade para  $T = T_C$ . Para  $T < T_C$ , o material é ferromagnético e apresenta magnetização espontânea [15].



## 2.4. Materiais multiferróicos

Nos materiais multiferróicos coexistem dois ou mais parâmetros de ordem ferróica, nomeadamente a ferroeletricidade, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo e a ferroelasticidade [10]. As suas propriedades serão desenvolvidas adiante.

### 2.4.1. Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos

A Figura 6 ilustra a relação entre os materiais magnetoelétricos, multiferróicos e as grandezas envolvidas.

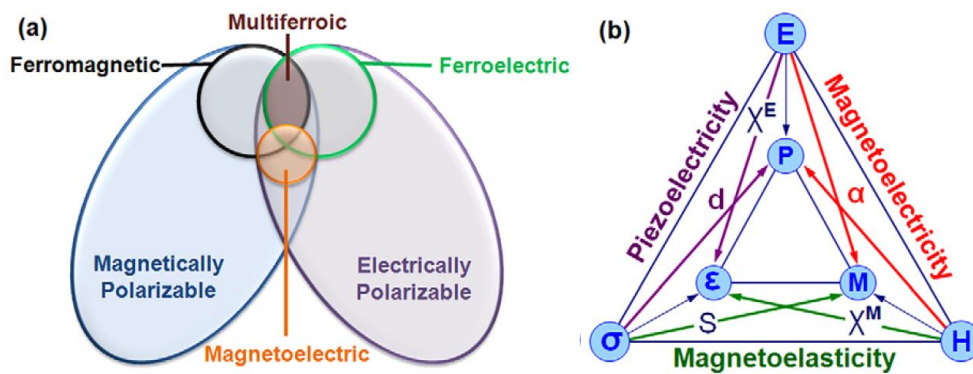


Figura 6: a) Relação entre materiais magnetoelétricos e multiferróicos. b) Esquema dos diferentes tipos de acoplamento presentes nos materiais. Salienta-se os materiais com acoplamento das ordens elétricas e magnéticas, denominados por materiais magnetoelétricos [17].

Os materiais multiferróicos magnetoelétricos apresentam um acoplamento entre os graus de liberdade magnético e elétrico [16]. Em consequência, a sua magnetização (polarização elétrica) pode ser alterada por meio de um campo elétrico (magnético) aplicado, o que alarga as suas aplicações potenciais em microeletrónica (e.g., memórias de múltiplos estágios) ou em sensores (onde, por exemplo, um campo magnético pode ser detetado diretamente de forma elétrica). No acoplamento magnetoelétrico, a intensidade do mesmo é medida por  $\alpha$ , que é dado por [18] [19]:

$$\alpha = \frac{\partial E}{\partial H} \quad (8)$$

sendo E o campo elétrico e H o campo magnético aplicado.

Os materiais magnetoelétricos constituídos por uma só fase (intrínsecos) caracterizam-se por apresentarem coeficientes magnetoelétricos baixos, tendendo a ter polarizações e/ou magnetizações baixas. Por outro lado, a ordem magnética e/ou elétrica tende a ocorrer a temperaturas abaixo da ambiente, dificultando ou impedindo potenciais aplicações.

Em alternativa, surge então a combinação de um material ferromagnético (magnetostritivo) com um material ferroelétrico (piezoelétrico), dando origem a um compósito magnetoelétrico devido ao acoplamento mecânico entre as suas fases [16]. Devido à liberdade de escolha dos materiais das fases, são vários os que têm sido testados para formar tais compósitos, sob a forma de diferentes geometrias. Estes compósitos tendem a formar materiais multiferróicos com magnetização e polarização altas, bem como acoplamentos elevados entre elas, em particular à temperatura ambiente [20].

#### 2.4.2. Compósitos multiferróicos

Os compósitos multiferróicos podem ser originados por diferentes combinações de propriedades ferróicas capazes de gerar novas propriedades, procurando-se que a resposta de uma fase estimule a da outra fase.

Os compósitos magnetoelétricos podem ser obtidos combinando uma fase magnetostritiva com uma piezoelétrica. Conjugando um material ferroelétrico e um material ferromagnético e aplicando um campo magnético, origina-se uma deformação mecânica na fase magnetostritiva. Por interação elástica esta provoca uma deformação mecânica da fase piezoelétrica, originando uma polarização elétrica,  $P$ . Este processo é denominado por efeito magnetoelétrico. Da mesma forma, quando é aplicado um campo elétrico externo, gera-se uma magnetização,  $M$ . Estes processos encontram-se sintetizados na Figura 7.

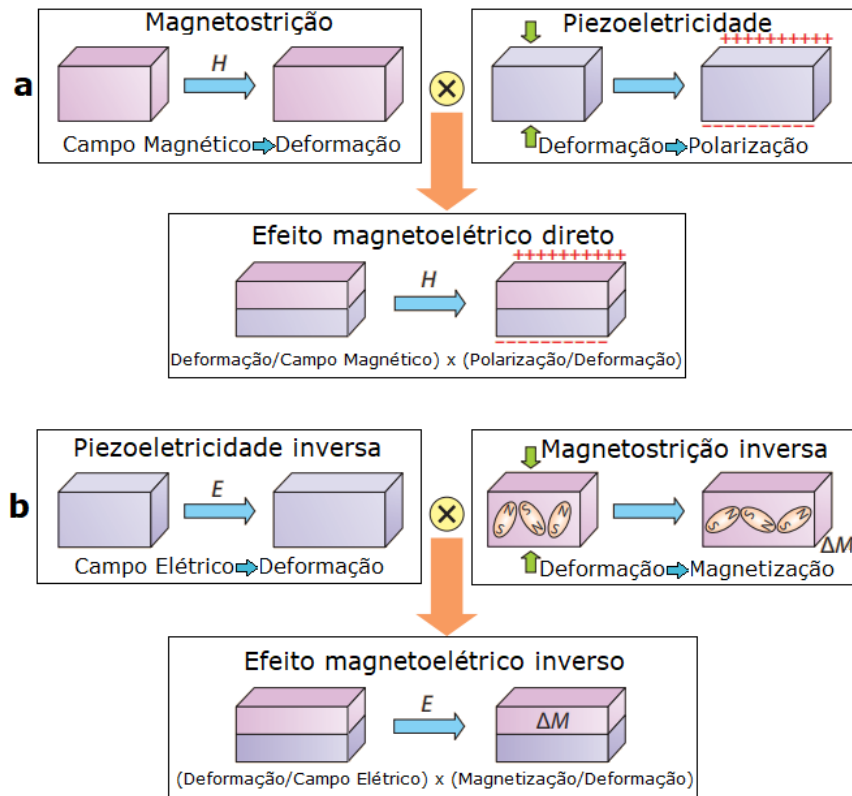


Figura 7: Material multiferróico magnetoelétrico compósito constituído por uma camada ferroelétrica (rosa) e uma camada ferromagnética (roxa). a) Efeito direto magnetoelétrico, b) Efeito inverso magnetoelétrico. Adaptado de [15].

Os compostos magnetoelétricos obtidos permitem produzir materiais com coeficientes magnetoelétricos até 100 vezes superior a materiais magnetoelétricos intrínsecos, dependendo das sua geometria e materiais das fases [21].

A geometria de acoplamento das fases pode ser variada, originando materiais compósitos com características diferentes. Newnham propôs uma notação (0-3, 1-3 e 2-2) capaz de descrever a estrutura compósito de duas fases segundo a conexão de um material no outro, como se mostra na Figura 8. Elas correspondem a:

- 0-3: existem partículas de um material dentro de outro material;
- 1-3: existem pilares de um material dentro do outro;
- 2-2: os materiais conectam-se por superfícies, em filmes finos ou multicamadas.

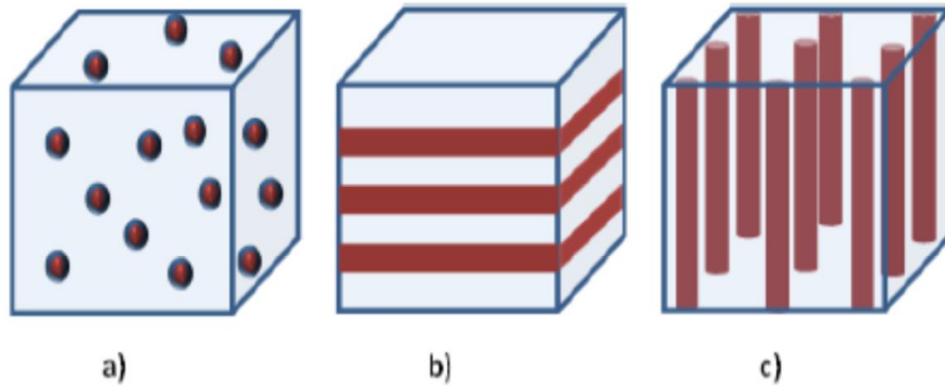


Figura 8: Esquema representativo das principais estruturas de combinação das fases [27].

a) 0-3 b) 2-2 c) 1-3

Neste trabalho, serão foco as estruturas 2-2 constituídas por uma camada ferroelétrica preparada sobre um material magnético.

## 2.5. Materiais dielétricos

Os materiais dielétricos são caracterizados por terem uma resistividade elevada e apresentarem polarização elétrica quando sujeitos a um campo elétrico externo. Consequentemente, a nível local, há uma deslocação das cargas positivas e negativas, formando dipolos elétricos. Macroscopicamente, este fenómeno causa um aumento da capacidade de um condensador, quando preenchido por um destes materiais. A polarização elétrica,  $P$  é dada por:

$$P = N\alpha E \quad (9)$$

Sendo  $N$  o número de dipolos por unidade de volume,  $E$  o campo elétrico e  $\alpha$  a polarizabilidade [22].

## 2.6. Polarização em materiais dielétricos

Os dielétricos apresentam vários mecanismos de polarização, conforme Figura 9, nomeadamente:

- Polarização eletrónica,  $\alpha_e$ : deslocação das nuvens eletrónicas nos átomos e nas moléculas;

- Polarização atômica ou iônica,  $\alpha_a$ : deslocação relativa dos iões;
- Polarização orientacional,  $\alpha_o$ : reorientação dos dipolos permanentes gerado por um campo elétrico aplicado;
- Polarização espontânea,  $\alpha_s$ : reversibilidade dos dipolos sob ação de um campo elétrico externo devida à deslocação dos iões positivos relativamente aos negativos nos ferroelétricos;
- Polarização de cargas espaciais,  $\alpha_{ce}$ : movimentação local das cargas aprisionadas em defeitos de dielétricos não ideais [21] [23].

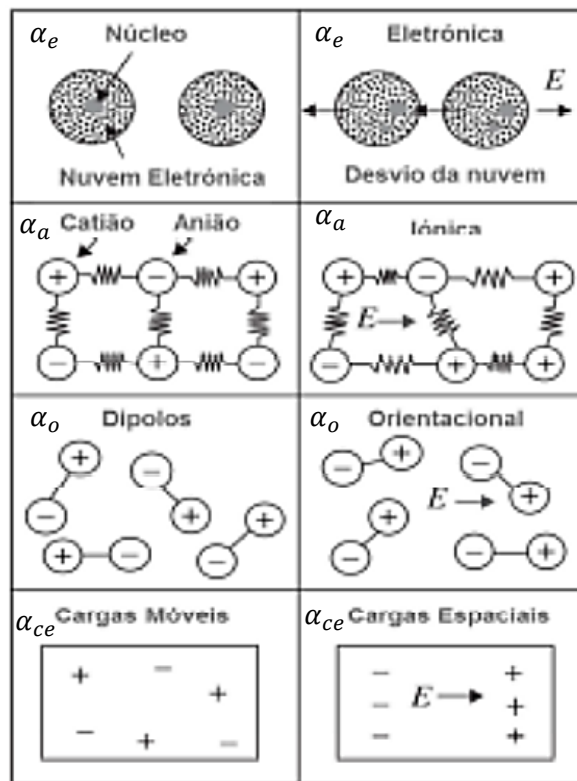


Figura 9: Diferentes mecanismos de polarização.

A soma das contribuições dos diferentes mecanismos de polarização é denominada por polarizabilidade total:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o + \alpha_s + \alpha_{ce} \quad (10)$$

Para um dielétrico linear:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (11)$$

Sendo  $\varepsilon$  a permissividade do material dielétrico,  $\vec{E}$  o campo elétrico e  $\vec{D}$  o campo de deslocamento elétrico.

Microscopicamente,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + N\alpha \quad (12)$$

O deslocamento elétrico,  $D$ , pode ser expresso segundo o campo elétrico,  $E$  e a polarização,  $P$ :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (13)$$

Usando a equação (13) obtém-se:

$$\varepsilon E = \varepsilon_0 E + P \Leftrightarrow P = \varepsilon E - \varepsilon_0 E \quad (14)$$

A permissividade relativa é dada por:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \left(1 + \frac{N\alpha}{\varepsilon_0}\right) = 1 + \chi \quad (15)$$

Sendo  $\chi$  a suscetibilidade elétrica.

Propriedades dielétricas sob ação de um campo elétrico alternado

Nos dielétricos, diferentes mecanismos de polarização originam diferentes tempos de resposta e, por essa razão, para determinadas frequências do campo elétrico externo alternado não há qualquer contribuição na polarização do mesmo. A polarização do dielétrico diminui com o aumento da frequência (ou com a diminuição do período) e de forma diferente para cada mecanismo, de acordo com a Figura 10.

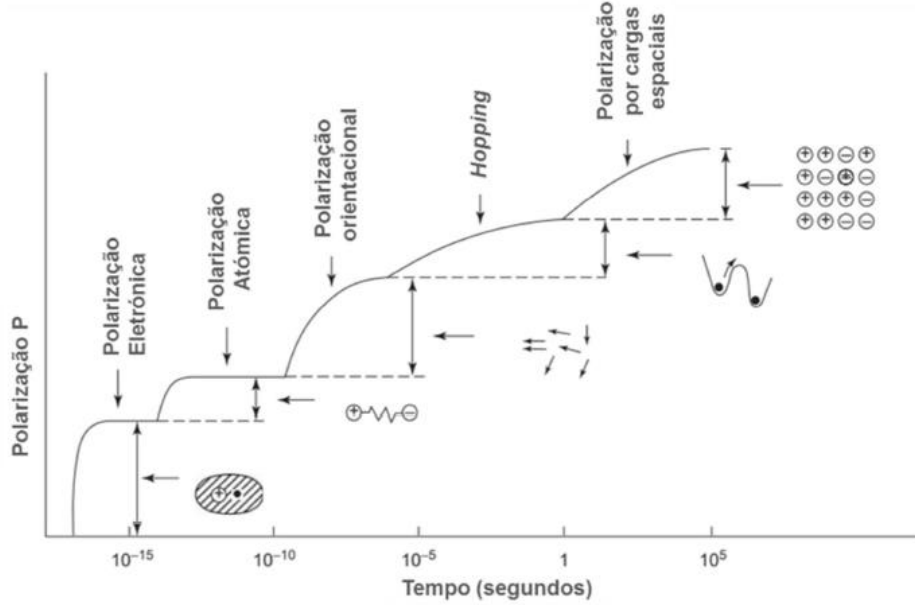


Figura 10: Dependência da constante dielétrica com o período de oscilação do campo elétrico externo aplicado e influência dos diferentes mecanismos de polarização. Adaptado de [23].

Para as polarizações eletrônica e atômica, os tempos característicos relacionam-se com as frequências de vibração do sistema e são denominados por tempos (modos) de ressonância.

Na polarização orientacional, os tempos característicos do sistema são denominados por tempos de relaxação [23].

Assumindo que o campo elétrico é alternado, ele é dado por:

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (16)$$

sendo  $\omega$  a frequência angular. A diferença de fase sofrida pelo deslocamento elétrico relaciona-se com ela da seguinte forma:

$$D(t) = D_0 e^{i(\omega t - \delta(\omega))} \quad (17)$$

onde  $\delta$  é a diferença de fase entre o campo externo aplicado e o deslocamento elétrico, que depende da frequência aplicada.

Relacionando a equação (17) com a (11), a permitividade elétrica no espaço das frequências é dada por:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \cos(\delta(\omega)) - i \frac{D_0}{E_0} \sin(\delta(\omega)) \quad (18)$$

sendo-se  $\varepsilon(\omega)$  uma grandeza complexa:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (19)$$

$\varepsilon'(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \cos(\delta(\omega))$  e  $\varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \sin(\delta(\omega))$ . Obtém-se então:

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (20)$$

Por considerações termodinâmicas, determina-se que a potência dissipada pelo dielétrico é proporcional a  $\tan \delta$ . Deste modo,  $\tan \delta$  é denominado de perdas do sistema.

Um condensador real composto por um dielétrico tem uma componente resistiva relacionada com a condutividade DC do dielétrico. O circuito equivalente a este sistema é um condensador em paralelo com uma resistência, R. A densidade da corrente elétrica, J é dada por:

$$J = J_R + \frac{dD}{dt} = J_R + \hat{\varepsilon} \frac{dE}{dt} \quad (21)$$

Sendo  $\hat{\varepsilon}$  a constante dielétrica complexa do condensador e  $J_R$  a densidade de corrente elétrica associada à resistência R.

Pela lei de Ohm, obtém-se:

$$J_R = \sigma E \quad (22)$$

Sendo  $\sigma$  a condutividade DC.

Relacionando a equação (22) com a (19), tem-se:

$$J = \sigma E + (\varepsilon' - i\varepsilon'')i\omega E \quad (23)$$

Sendo assim, num dielétrico não-ideal, a constante dielétrica complexa tem uma contribuição da condutividade DC e define-se por:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i\left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega}\right) \quad (24)$$

Uma vez que o comportamento de um dielétrico real não é necessariamente ôhmico é frequente escrever a equação (24) de forma alternativa, com um expoente s:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i\left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega^s}\right) \quad (25)$$



## 2.7. Polarização orientacional

Desprezando a polarização das cargas espaciais,  $P_{ce}$ , a polarização total num dielétrico (não-ferroelétrico) é dado por:

$$P = P_e + P_a + P_o \quad (26)$$

sendo  $P_e$  a polarização espontânea,  $P_a$  a polarização atômica e  $P_o$  a polarização orientacional.

Em termos relativos, as polarizações atômica e eletrônica são várias ordens de grandeza mais rápidas a responder ao campo elétrico alternado, pelo que se pode considerar que a sua contribuição é constante,  $P_\infty$  (termo de altas frequências), para medidas na região das radiofrequências:

$$P = P_\infty + P_0 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \quad (27)$$

sendo  $\varepsilon_\infty$  a constante dielétrica para frequências muito elevadas,  $\varepsilon_0$  a permissividade no vazio e  $\varepsilon_s$  a constante dielétrica para a frequência zero do campo elétrico aplicado.

Quando o campo elétrico é retirado, a taxa de despolarização é proporcional à polarização:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau_0} \quad (28)$$

sendo  $\tau_0$  o tempo de relaxação.

Considerando a condição fronteira  $P_0 = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E$ , é solução da equação (28):

$$P(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (29)$$

Para a polarização:

$$P(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}}\right) \quad (30)$$

Fazendo a convolução da despolarização e do campo elétrico alternado, e usando a equação  $P = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E$ , obtém-se para a constante dielétrica [24]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_0} \quad (31)$$

Esta equação denomina-se por equação de Debye.

Na prática, em vez de um único tempo característico de oscilação da polarização, pode existir uma distribuição de tempos de relaxação e por esse motivo, Cole e Cole apresentaram um fator  $\beta$  que permite considerar essa distribuição [24]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{\beta}} \quad (32)$$

sendo que  $\beta$  varia entre 0 e 1. Para  $\beta = 1$ , recupera-se a equação de Debye.

As componentes real e imaginária da equação (32), são, respetivamente:

$$\varepsilon' = (1 + \omega\tau_{CC})^{\beta} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) r^{-1}(\omega) \Delta\varepsilon + \varepsilon_{\infty} \quad (33)$$

$$\varepsilon'' = (\omega\tau_{CC})^{\beta} \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) r^{-1}(\omega) \Delta\varepsilon \quad (34)$$

sendo  $r(\omega)$  uma função auxiliar definida como:

$$r(\omega) = 1 + 2(\omega\tau_{CC})^{\beta} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{CC})^{2\beta} \quad (35)$$

e,

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} \quad (36)$$

Tal como na equação (25), adiciona-se à parte imaginária da equação Cole-Cole um termo da condutividade, de acordo com a equação (37):

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 2\pi f s} \quad (37)$$

Escrevendo-se explicitamente a parte real e imaginária da permitividade, da equação (32), obtém-se uma relação entre elas dada por:

$$\left[ \varepsilon'' + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \tan\left((1 - \beta)\frac{\pi}{2}\right)}{2} \right]^2 + \left[ \varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2} \right]^2 = \left[ \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2 \cos\left((1 - \beta)\frac{\pi}{2}\right)} \right]^2 \quad (38)$$

Que é uma circunferência com os parâmetros:

$$Raio = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2 \cos\left((1 - \beta)\frac{\pi}{2}\right)}; x_0 = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2}; y_0 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \tan\left((1 - \beta)\frac{\pi}{2}\right)}{2} \quad (39)$$

A equação (25) foi generalizada por Havriliak e Negami considerando uma distribuição de tempos de relaxação assimétrica, originando uma curva  $\varepsilon''$  vs  $\varepsilon'$  com a forma de uma circunferência distorcida [24], dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\beta})^{\gamma}} \quad (40)$$

Na equação (32) introduziu-se um novo parâmetro de forma,  $\gamma$ . Considerando  $\gamma = \beta = 1$  obtém-se a equação de Debye. Desta forma, a equação de Debye e a equação de Cole-Cole são casos particulares da equação geral de Havriliak-Negami.

Separando as componentes real e imaginária da permitividade dielétrica, obtém-se:

$$\varepsilon' = r(\omega) \cos[\gamma\psi(\omega)]\Delta\varepsilon + \varepsilon_{\infty} \quad (41)$$

$$\varepsilon'' = r(\omega) \sin[\gamma\psi(\omega)]\Delta\varepsilon \quad (42)$$

sendo  $r(\omega)$  e  $\psi(\omega)$  funções auxiliares definidas como:

$$r(\omega) = \left[ 1 + 2(\omega\tau_{HN})^{\beta} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{HN})^{2\beta} \right]^{-\frac{\gamma}{2}} \quad (43)$$

$$\psi(\omega) = \arctan\left(\frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{(\omega\tau_{HN})^{-\beta} + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}\right) \quad (44)$$

No presente estudo, revelou-se necessário fazer algumas alterações de modo a otimizar o modelo para além da contribuição de Havriliak-Negami. Assim, de novo, introduziu-se um termo de condutividade na parte imaginária da permitividade dielétrica de forma a conseguir um ajuste mais adequado para frequências menores. Em consequência, a componente imaginária da permitividade dielétrica, toma a forma:

$$\varepsilon'' = r(\omega) \sin[\gamma\psi(\omega)]\Delta\varepsilon + \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega^s} \quad (45)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica DC e  $s$  um fator que permite alterar a forma da curva, possibilitando o estudo de materiais não-ohmicos.

A outra alteração implementada foi considerar duas relaxações,  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , no intervalo de frequências utilizado, ao invés de apenas uma relaxação inicialmente considerada. Assim, as componentes real e imaginária da permitividade dielétrica, passam a ser dadas por:

$$\varepsilon' = r_1(\omega) \cos[\gamma_1\psi_1(\omega)]\Delta\varepsilon_1 + r_2(\omega) \cos[\gamma_2\psi_2(\omega)]\Delta\varepsilon_2 + \varepsilon_{\infty} \quad (46)$$

$$\varepsilon'' = r_1(\omega) \sin[\gamma_1 \psi_1(\omega)] \Delta \varepsilon_1 + r_2(\omega) \sin[\gamma_2 \psi_2(\omega)] \Delta \varepsilon_2 + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega^s} \quad (47)$$

O presente modelo permite ajustar às curvas experimentais, obtendo os parâmetros das equações, característicos de cada amostra.

Variação de  $\tau$  com a temperatura

Para um determinado filme, é útil determinar a variação do parâmetro  $\tau$  com a temperatura, uma vez que esta análise permite obter a energia de ativação das relaxações observadas. Assim, para esta variação, espera-se um comportamento de acordo com a lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (48)$$

sendo  $E_a$  a energia de ativação que se pretende calcular,  $k_B$  a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura.

Aplicando o logaritmo na equação (49):

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{E_a}{k_B T} \quad (49)$$

obtendo-se:

$$E_a = m_a k_B \quad (50)$$

onde  $m_a$  é o declive da reta para a relaxação.

## 2.8. Materiais utilizados

Nesta secção apresentar-se-ão os materiais utilizados, nomeadamente o titanato de bário, o BCZT, o metglas 2826 MB, a ferrite de cobalto e o niobato de lítio.

### 2.8.1. Titanato de Bário

No presente trabalho iniciou-se o estudo das propriedades do titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$ , também designado por BTO. O titanato de bário é um óxido ferroelétrico à temperatura ambiente e foi a primeira vez sintetizado na década de 40. Este tem sido estudado devido às duas excelentes propriedades piezoelétricas e ferroelétricas [25].

À temperatura ambiente, o  $\text{BaTiO}_3$  apresenta um coeficiente  $d_{33} = 85.6 \text{ Pc/N}$  [26], e uma polarização espontânea de  $P_s = 26 \mu\text{C/m}^2$  [27].

O titanato de bário apresenta uma estrutura cristalina do tipo perovskite ( $\text{ABO}_3$ ), com A a representar os iões metálicos divalentes  $\text{Ba}^{2+}$ , B a representar os iões metálicos tetravalentes  $\text{Ti}^{4+}$ . Os iões  $\text{Ba}^{2+}$  encontram-se nos vértices da estrutura cúbica, os oxigénios no centro das faces e o ião  $\text{Ti}^{4+}$  no centro do cubo, de acordo com a Figura 11.

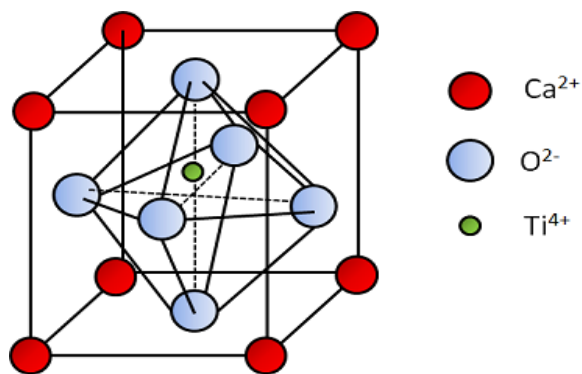


Figura 11: Esquema representativo da estrutura cúbica do  $\text{BaTiO}_3$ .

Para temperaturas entre 403K e 1705K, o  $\text{BaTiO}_3$  apresenta uma estrutura cúbica  $m\bar{3}m$ , com parâmetro de rede  $a = 4.027 \text{ \AA}$ . Na fase cúbica o  $\text{BaTiO}_3$  não tem polarização espontânea, sendo paraelétrico.

Para temperaturas inferiores a 403K, o titanato de bário sofre uma transição de fase para a fase tetragonal, ferroelétrica, onde os iões de  $\text{Ti}^{4+}$  sofrem um deslocamento em relação aos iões de oxigénio, segundo a direção (100), originando um dipolo permanente. Desta forma o material apresenta uma polarização espontânea. Na estrutura tetragonal  $4mm$ , os parâmetros de rede associados são  $a = 3.994 \text{ \AA}$  e  $c = 4.038 \text{ \AA}$ . A polarização espontânea pode ser invertida sob ação de um campo elétrico externo, tornando o  $\text{BaTiO}_3$  ferroelétrico. A Figura 12 descreve as polarizações elétricas opostas e a posição do ião.

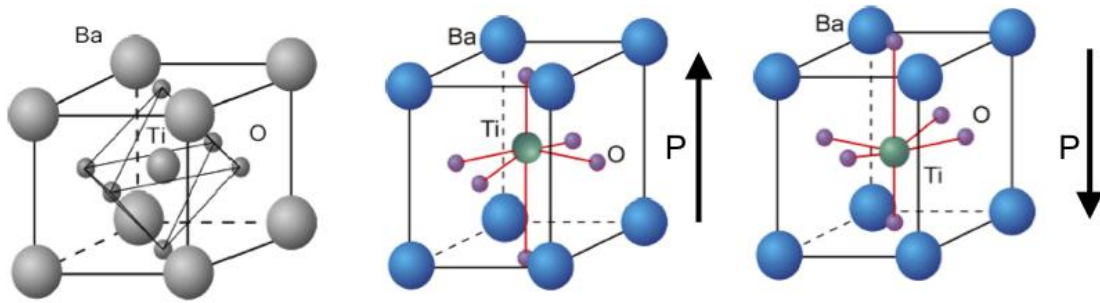


Figura 12: Esquema representativo de duas polarizações elétricas opostas e posição do íon  $\text{Ti}^{4+}$  [28].

Para temperaturas inferiores a 278K, o  $\text{BaTiO}_3$  transita da fase tetragonal para a fase ortorrômbica  $mm2$ , com a polarização espontânea, na direção (110). Para temperaturas ainda mais baixas, inferiores a 183K, assiste-se a uma transição para a fase romboédrica  $3m$ , com a polarização espontânea, na direção (111). Estas fases são também ferroelétricas, mas com a polarização espontânea orientada em direções cristalográficas diferentes.

Para temperaturas superiores a 1705K, o  $\text{BaTiO}_3$  transita da fase cúbica para a fase hexagonal e a 1898K sofre fusão.

Para um monocristal de titanato de bário, a constante dielétrica relativa depende da temperatura e pode atingir 10000 na transição da fase tetragonal para a cúbica, de acordo com a Figura 13.

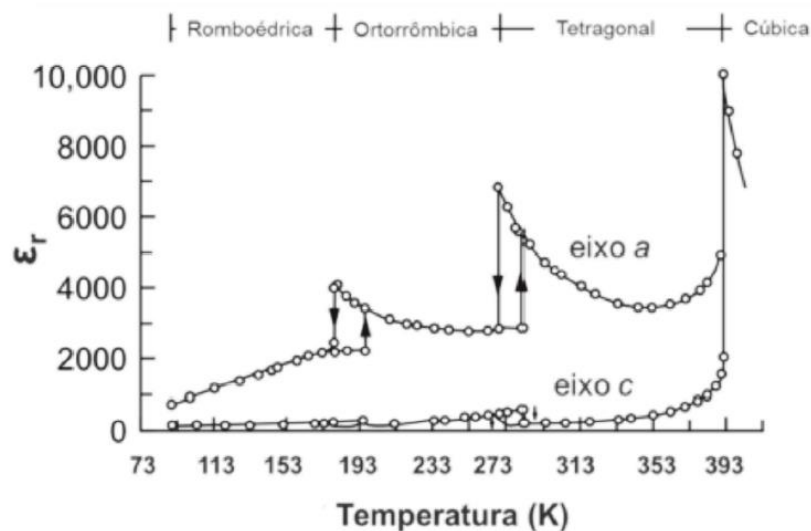


Figura 13: Dependência da constante dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) em função da temperatura para um monocristal monodomínio de  $\text{BaTiO}_3$  [23].

As estruturas das fases do titanato de bário podem também depender de tensões mecânicas e do tamanho dos grãos originando o diagrama de fases da Figura 14. Este efeito tem particular relevância em filmes, em virtude da interação com o substrato de suporte que poderá induzir tensões mecânicas neles. O tamanho de grão influencia a temperatura de Curie,  $T_C$ . Para tamanhos de grão na ordem dos 100nm a  $T_C$  é de 380K (inferior à de 403K para cristais macroscópicos de  $\text{BaTiO}_3$ ). Para as estruturas cristalinas, a constante dielétrica relativa é máxima à temperatura ambiente para tamanhos de grão na ordem de  $1\mu\text{m}$ . [28-33]. Para tamanhos de grão entre 10 e 30nm, a ferroeletricidade desaparece [34].

A Figura 14 representa a estrutura cristalina do  $\text{BaTiO}_3$  em função da temperatura e do tamanho de grão. Salienta-se a existência de dois pontos triplos e ainda que para tamanhos de grão inferiores a 13nm, as fases tetragonal e ortorrômbica desaparecem.

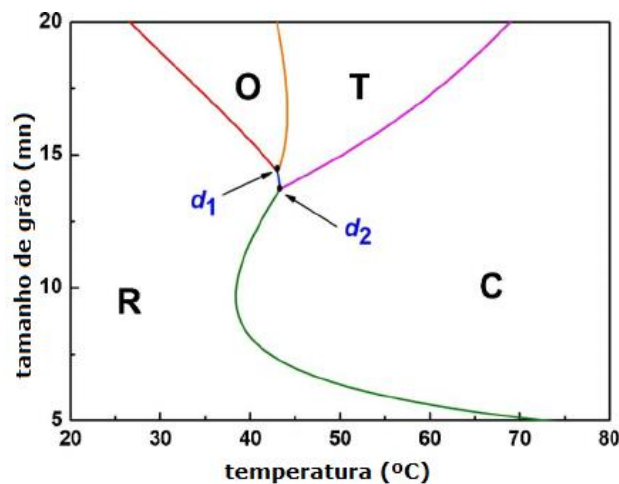


Figura 14: Diagrama de fases para o titanato de bário em função do tamanho de grão e da temperatura, entrando em consideração com as tensões mecânicas internas resultantes da distorção ferroelétrica não relaxada por uma estrutura de domínios (baseado no modelo de Ginsburg-Landau-Devonshire) [29].

Na Tabela 1 encontram-se as principais propriedades do titanato de bário, úteis para o estudo da difusão de calor no material quando é efetuado recozimento por laser.

Tabela 1: Constantes associadas ao titanato de bário [30].

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Difusibilidade térmica, $\kappa$ | $1.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ |
| Densidade, $\rho$                | $5.9 \text{ g/cm}^3$        |
| Capacidade calorífica, $C_p$     | $0.4 \text{ J/(g.K)}$       |
| Condutividade térmica, $K$       | $2.7 \text{ W/(m.K)}$       |

### 2.8.2. BCZT

O BCZT, também conhecido por BTOA, tem uma estrutura idêntica à do BaTiO<sub>3</sub> e a sua fórmula química é 0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.5[Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>]. Há, portanto, uma substituição parcial dos iões Ba<sup>2+</sup> pelos iões Ca<sup>2+</sup> e dos iões Ti<sup>4+</sup> por iões Zr<sup>4+</sup>.

O BCZT apresenta uma constante dielétrica alta, perdas na ordem dos 0.001 e um coeficiente piroelétrico de  $6 \times 10^{-8} \text{cm}^{-2} \text{K}^{-1}$  [3]. Possui também coeficientes piezoelétricos de  $g_{33} = 15.3 \times 10^{-3} \text{VmN}^{-1}$  [53,54] e  $d_{33}$  da ordem dos 600 pC/N [3] [43] [44], tornando-o um material com piezoelectricidade elevada. A transição da fase cúbica para a fase tetragonal foi observada a 360K.

### 2.8.3. Metglas 2826 MB

O metglas é um material amorfo magnético. Possui baixa perda magnética, elevada magnetostrição de saturação a campos aplicados baixos, baixa anisotropia magnética e baixa coercividade. A sua cristalização dá-se aos 450°C.

É produzido através do arrefecimento ultrarrápido de ligas fundidas constituídas por ferro, níquel, fósforo, boro, entre outras [31], sendo de simples e barata fabricação.

Para este trabalho o metglas tem interesse devido à sua elevada magnetostrição de saturação que o torna atrativo para utilização em compósitos magnetoelétricos. A sua deformação relativa de saturação mantém-se entre  $20 \times 10^{-5}$  e  $50 \times 10^{-5}$ .

### 2.8.4. Ferrite de cobalto

A ferrite de cobalto, cuja fórmula química é CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, é também denominada por CFO. A sua estrutura é de espinela inversa do tipo (A)[B]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com um parâmetro de rede  $a = 8.3919 \text{\AA}$ . Os sítios octaédricos são ocupados por Co<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> e os tetraédricos ocupados pelos Fe<sup>3+</sup>, como demonstra a Figura 15 [32].



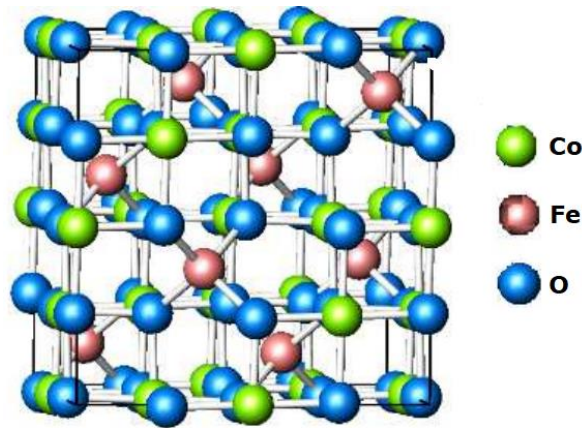


Figura 15: Célula unitária da ferrite de cobalto [32].

A ferrite de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) apresenta uma elevada anisotropia magnetocristalina e magnetostricção, sendo ideal para compostos magnetoelétricos [33]. Ela tem os spins ferrimagnéticos alinhados na direção (100), que pode variar mediante a sintetização. É também caracterizado por ter coercividade alta, magnetização de saturação intermédia e uma excelente estabilidade mecânica.

#### 2.8.5. Niobato de lítio

O niobato de lítio, também denominado por LNO, é um cristal com propriedades eletro-óticas, piezoelétricas e ferroelétricas. A sua fórmula química é  $\text{LiNbO}_3$ . Embora com piezoeletricidade razoável, não foi ainda explorado em compósitos multiferróicos nanoestruturados.

A temperatura de Curie,  $T_c$  do niobato de lítio é de aproximadamente  $1200^\circ\text{C}$ , acima da qual o material se encontra na fase paraelétrica. Nesta, os íons de lítio encontram-se no plano do oxigénio e os íons de nióbio situam-se entre dois planos de oxigénio, como mostra a Figura 16(a). Essa estrutura é centro-simétrica e não há polarização espontânea. Quando a temperatura é inferior a  $T_c$ , os íons de lítio e nióbio movem-se, sendo igualmente provável encontrá-los entre os planos de oxigénio de acordo com a Figura 16 (b) (c). A separação das cargas em relação ao oxigénio origina uma polarização espontânea. Esta pode ser revertida sob influência de um campo exterior, originando um movimento dos íons de nióbio e lítio, que

transitam de plano, simultaneamente e na mesma direção, mas com deslocamentos diferentes [21]. Este processo é denominado por inversão de domínio.

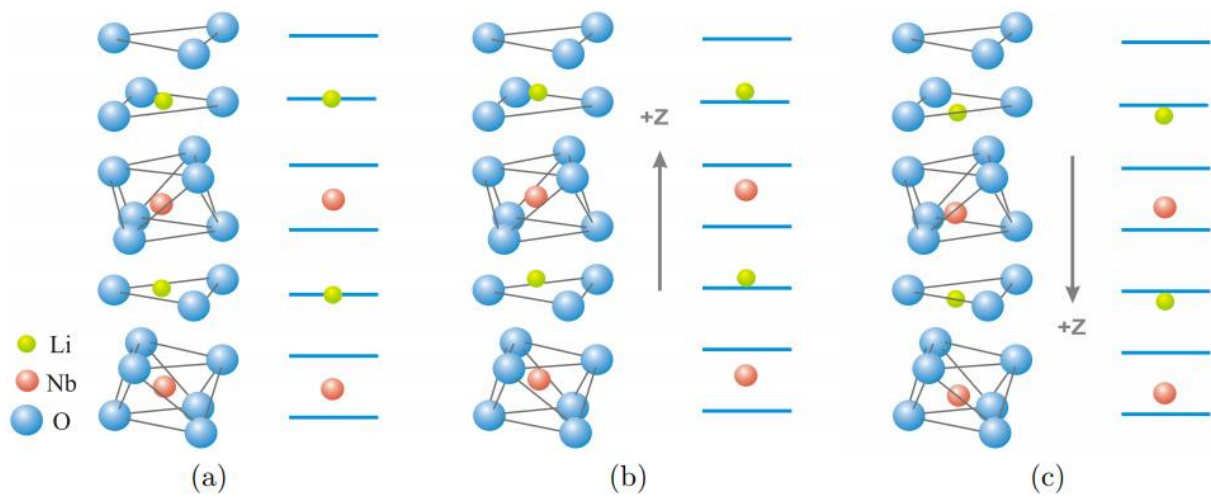


Figura 16: Estrutura atômica do niobato de lítio na fase paraelétrica (a) e na fase ferroelétrica [34].

### 3. Técnicas Experimentais de Produção

Para a produção dos filmes foram utilizadas duas técnicas experimentais de produção. São elas a ablação laser e o recozimento laser. Estas serão apresentadas neste capítulo.

#### 3.1. Ablação Laser

A técnica de produção de filmes por ablação laser permite remover material de um alvo por irradiação de um feixe laser e crescer um filme do mesmo num substrato. Assim, esta técnica pode ser dividida em três fases:

- Vaporização do material no alvo;
- Transporte da pluma do material;
- Deposição das partículas no substrato.

Todos os filmes estudados neste trabalho foram depositados utilizando o sistema de ablação laser presente no Centro de Física do Campus de Gualtar da Universidade do Minho.

Tal como representado nas Figura 17 e Figura 18, o sistema é constituído por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável com 30cm de diâmetro e associado a esta estão duas câmaras de vácuo que permitem atingir alto-vácuo. A bomba primária rotativa (Alcatel Pascal 2010 I) é caracterizada por uma bombagem de  $9.7\text{m}^3/\text{h}$  e uma pressão mínima de  $2 \times 10^{-3}$  mbar. O alto vácuo é atingido por uma bomba turbomolecular (Alcatel ADP80) capaz de atingir velocidades de rotação superiores a 27000rpm, com uma capacidade de bombagem de  $288\text{m}^3/\text{h}$  e ainda apta para atingir pressões da ordem de  $5 \times 10^{-9}$  mbar. A pressão no interior da câmara é controlada por um medidor de pressão (Pirani AML PGC1) capaz de medir numa gama entre  $1 \times 10^{-3}$  mbar e 10mbar e por um medidor Penning para medir pressões inferiores a  $10^{-3}$  mbar.

A câmara de deposição conta ainda com uma entrada de gás, quatro porta alvos rotativo e um porta substratos aquecido por um forno resistivo.

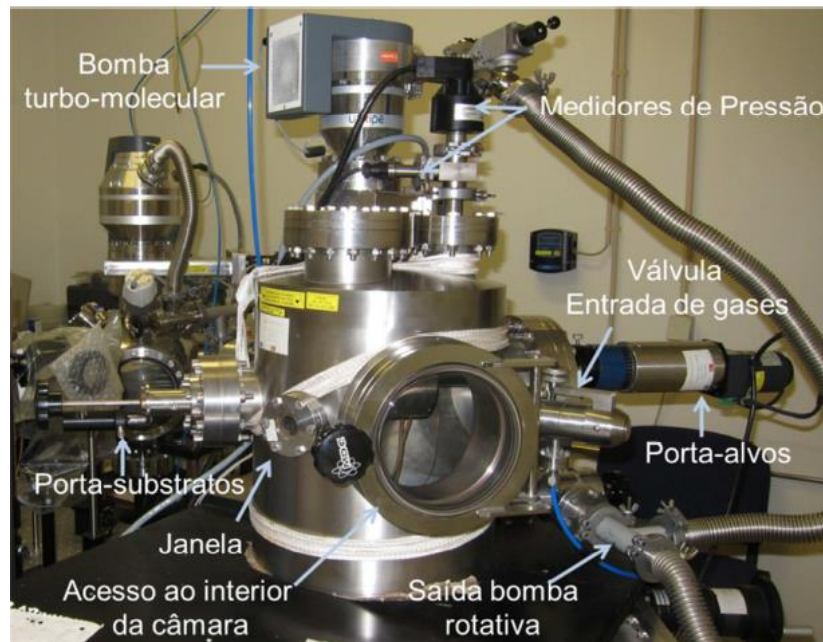


Figura 17: Câmara de deposição por ablação laser [27].

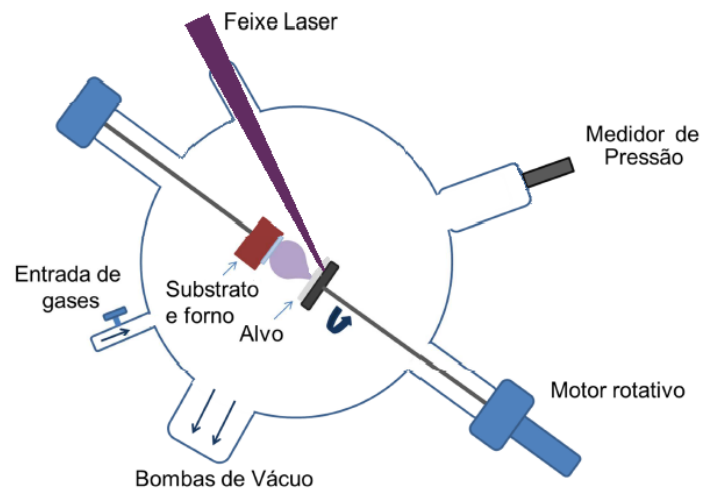


Figura 18: Esquema de uma câmara de deposição por ablação laser. Adaptado de [27].

### 3.1.1. Vaporização do material do alvo

Através de um conjunto de lentes, o pulso laser incide no alvo a depositar, gerando um aumento da sua temperatura, fundindo-o e vaporizando-o. A difusão térmica no alvo depende das propriedades do pulso. Num modelo unidimensional (em  $z$ ), a propagação do calor dentro do alvo, a partir da superfície é dada por:

$$c\rho \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = I(z,t)\alpha + \frac{\partial}{\partial z} \left( k(T) \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right) \quad (51)$$

onde  $c$  é a capacidade calorífica,  $\rho$  a densidade,  $k$  a condutividade térmica,  $\alpha$  o coeficiente de absorção do material,  $I(z,t)$  o perfil de intensidade do pulso laser e  $T(z,t)$  o perfil da temperatura [11 35 36 37].

No processo em que o pulso laser atinge o material do alvo, a energia difunde-se sob a forma de calor ao longo deste. A profundidade de penetração térmica,  $L$  é dada por:

$$L = \sqrt{2D\tau} \quad (52)$$

sendo  $D$  o coeficiente de difusão térmica  $\left(D = \frac{k}{c\rho}\right)$  e  $\tau$  a duração do pulso laser.

A penetração ótica do pulso laser no material do alvo conduz ao aumento de temperatura neste que, sendo suficientemente alta, origina a sublimação do material. Neste caso, há uma vaporização explosiva do material e forma-se uma pluma de plasma. A pluma é constituída átomos neutros, iões e agregados de átomos, reproduzindo a estequiometria do material do alvo. A Figura 19 esquematiza os eventos descritos anteriormente.

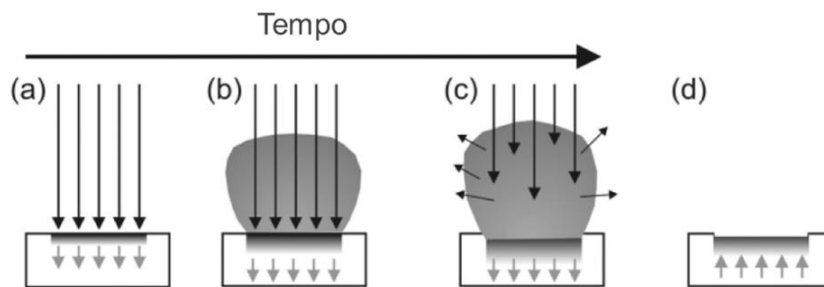


Figura 19: Esquema do processo de ablação laser. a) absorção inicial da radiação incidente e consequente fusão da superfície; b) propagação do fluxo de calor pelo alvo, levando à vaporização de uma maior quantidade de material, formando uma pluma; c) a vaporização e interação da radiação incidente com a pluma, formando um plasma; d) arrefecimento e solidificação do alvo. [38]

A duração dos pulsos deve ser estudada de forma a evitar a segregação do material e permitir o crescimento contínuo do filme. A duração dos pulsos é da ordem das dezenas de nanossegundos.

### 3.1.2. Transporte da pluma do material

Formada a pluma do material do alvo, ela propaga-se na câmara. Devido às altas temperaturas atingidas e ao feixe direcionado do alvo, numa primeira aproximação, considera-se a propagação da pluma de forma unidirecional e a sua expansão adiabática. Sendo assim, as velocidades das partículas da pluma obedecem à distribuição de Maxwell deslocada por uma velocidade média da pluma na direção da sua propagação:

$$f(v_z)dv_z = Nv_z e^{-\frac{m}{2k_B T}[(v_z-u)^2]} dv_z \quad (53)$$

sendo  $m$  a massa da partícula da pluma,  $u$  a velocidade da mesma,  $k_B$  a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura e  $v_z$  a velocidade na direção  $zz$ .

Considerando o transporte de partículas tridimensional, é útil descrever o mesmo através de uma distribuição angular,  $f(\theta)$  que pode ser aproximada como uma lei da potência do cosseno,  $f(\theta) = \cos^p \theta$ , com  $8 < p < 12$  [39]. A distribuição angular do transporte das partículas origina uma distribuição de incidência destas no filme, pelo que é possível estimar o perfil da espessura deste:

$$D(\theta) = \frac{N'_{CP}}{h^2} \cos^{p+3} \theta \quad (54)$$

sendo  $D$  a espessura do filme,  $\theta$  o ângulo em relação da normal à superfície,  $h$  a distância do filme ao substrato e  $N'_{CP}$  uma constante de normalização.

### 3.1.3. Deposição das partículas no substrato.

A deposição das partículas começa com a chegada das mesmas ao substrato que se difundem pela sua superfície ligando-se a esta quimicamente. Este processo dá-se de forma continuada, formando um filme que cresce na superfície.

As partículas podem difundir-se pelo material de formas variadas originando diferentes modos de crescimento do filme, conforme ilustrado na Figura 20:

- Crescimento por ilhas ou de Volmer-Weber: crescimento é feito por ilhas devido à maior energia de coesão entre os átomos do filme quando comparado com a do substrato;
- Crescimento bidimensional ou de Frank-van der Merwe: crescimento através de sucessivas camadas monoatômicas resultantes de uma menor energia de coesão interatômica do filme relativamente ao substrato.
- Crescimento misto ou de Stranski-Krastanov: crescimento inicialmente bidimensional que se converte em tridimensional devido à diminuição da energia de coesão entre os átomos e o substrato à medida que o número de camadas aumenta.

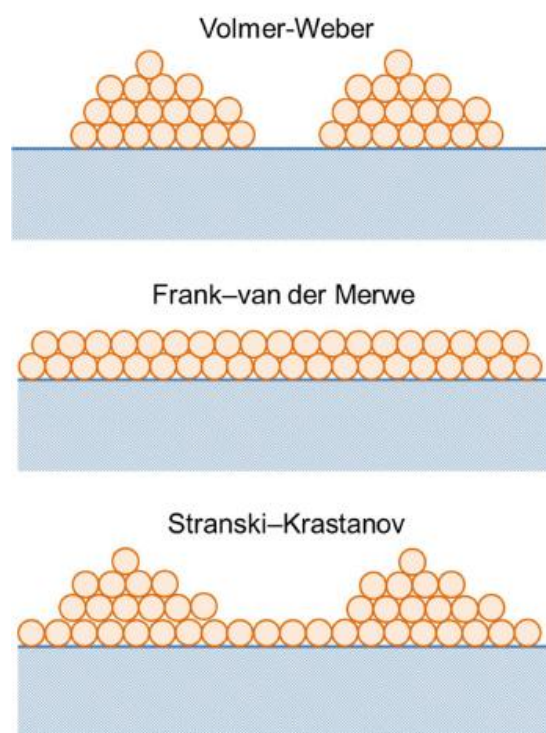


Figura 20: Representação esquemática dos três modos de crescimento do filme [10].

#### 3.1.4. Fatores que influenciam a deposição

A deposição é influenciada por vários fatores, destacando-se a temperatura, os parâmetros do laser a pressão base e o alvo.

### 3.1.5. Temperatura

A temperatura do substrato é determinante na deposição e no crescimento do filme. Uma maior temperatura do substrato e uma taxa de deposição mais baixa permite que as partículas tenham mais tempo e maior energia para se difundirem na superfície do substrato até locais de rede de maior equilíbrio, favorecendo o crescimento epitaxial do filme e tamanhos de grão maiores [40]. Temperaturas mais baixas e taxas de deposição mais elevadas potenciam o crescimento amorfo do filme [39]. Assim, uma maior fluência origina maior ejeção de partículas resultando em partículas mais energéticas e num crescimento mais epitaxial. No entanto, fluências excessivamente elevadas permitem que a pluma absorva quase toda a radiação e blinde o material do alvo, reduzindo a ablação deste.

### 3.1.6. Parâmetro do laser

A fluência, o comprimento de onda e a taxa de repetição do feixe laser influenciam o crescimento dos filmes.

A penetração do pulso laser no material do alvo é maior para maiores comprimentos de onda. Menores comprimentos de onda (e menores penetrações do feixe no alvo) produz filmes mais homogêneos e com um menor número de partículas à superfície.

A fluência do laser é também um parâmetro preponderante na deposição, como referido anteriormente. Maior fluência exprime-se em maior energia por unidade de área a incidir no alvo, originando uma pluma com partículas mais energéticas. Partículas mais energéticas permitem um crescimento epitaxial, e partículas menos energéticas favorecem o crescimento amorfo do filme, tal como acontece com a temperatura. O aumento da fluência do laser tem como consequência o aumento da taxa de ablação, que origina um efeito de blindagem no material do alvo.

Fluências elevadas devido à excessiva focagem do feixe laser no alvo reduzem também a taxa de ablação, devido a um efeito de blindagem no alvo, provocado pela elevada densidade de plasma junto ao substrato.



Para a mesma fluência, frequências mais baixas dos pulsos permitem que a energia do laser, que não é utilizada no processo de ablação, seja dissipada termicamente no alvo. Aumentando a taxa de pulsos laser emitidos, tal não acontece, tornando a ablação mais eficiente e aumentando a taxa de deposição. No entanto, maiores taxas de deposição fazem crescer filmes mais amorfos e com tamanhos de grão menores. Inversamente, taxas de deposição menores permitem um crescimento mais epitaxial.

### 3.1.7. Pressão base

A pressão base relaciona-se com a quantidade de impurezas na atmosfera da deposição, de acordo com a Figura 21. Este aspeto é determinante na qualidade dos filmes produzidos.

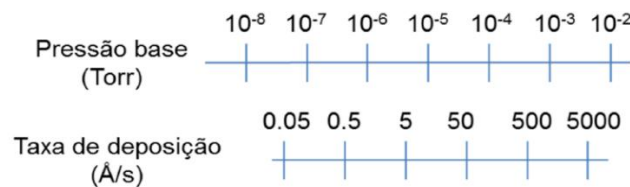


Figura 21: Taxa de deposição de impurezas em função da pressão base [27].

É importante discutir também a pressão de trabalho. Esta diz respeito à pressão do gás introduzido propositalmente na câmara para reagir quimicamente com o material do alvo. O gás de trabalho altera a pluma e provoca uma diminuição da energia cinéticas das partículas ejetadas.

### 3.1.8. Alvo

Os alvos do material a depositar podem ser cerâmicos, cristais ou folhas metálicas. Os alvos mais densos são preferíveis pois permitem obter filmes de melhor qualidade. É essencial controlar a degradação, evitar as heterogeneidades do alvo e manter a densidade do mesmo, de forma a conseguir taxas de deposição constantes e crescimento uniforme dos filmes.

Outro fator determinante na deposição é a distância entre o alvo ao substrato. Para as mesmas condições de deposição, distâncias maiores originam filmes mais homogêneos. Pelo

contrário, distâncias mais reduzidas favorecem a taxa de deposição e permitem que as partículas cheguem ao alvo com maior energia cinética.

### 3.1.9. Equipamento

O forno porta-substratos, capaz de atingir 800°C, é aquecido por uma resistência ligada a um controlador de temperatura (Eurotherm 2116). A temperatura é medida por meio de um termopar inserido no forno, na região junto ao substrato. O substrato é colado ao porta substratos com tinta de prata junto à ponta do termopar. O forno pode-se mover, podendo ser distanciados do alvo até 14cm.

O sistema conta com um laser de excímeros KrF (Lambda Physik LPXpro 210), com um comprimento de onda de 248nm, duração de pulso de 25ns, energias até 800mJ e uma taxa de repetição até 100Hz. O feixe laser é direcionado e focado no alvo com auxílio de um conjunto de espelhos e uma lente com distância focal de 50cm, de acordo com a Figura 22. Este entra na câmara por uma janela de sílica, fazendo um ângulo de 45° com a normal do alvo.

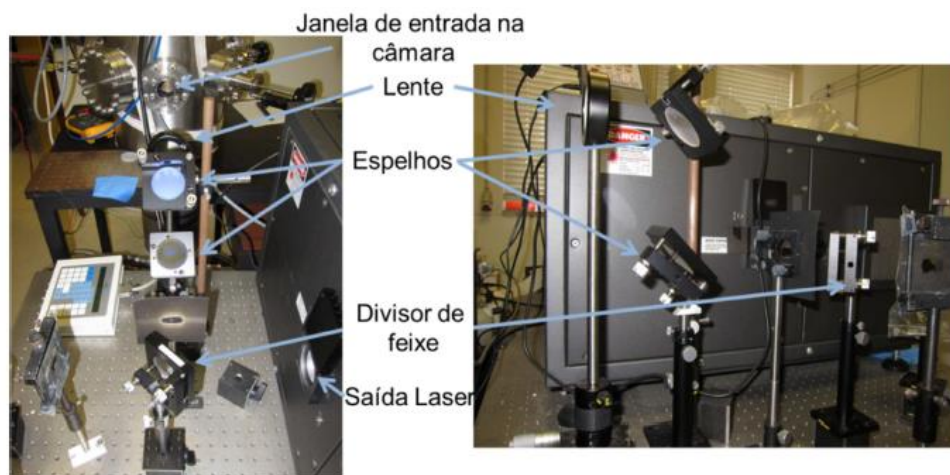


Figura 22: Sistema óptico associado à técnica de ablação laser [27].

### 3.1.10. Vantagens e Desvantagens

Tal como todas as técnicas de deposição, a ablação laser tem aspetos positivos e negativos. Entre as vantagens deste processo destacam-se:

- A flexibilidade do comprimento de onda e da fluência que permitindo ajustar os parâmetros da deposição dependendo do material que se pretende depositar;
- Permite um controlo preciso da taxa de crescimento do filme;
- Transferência eficaz do material do alvo para o filme, respeitando a sua estequiometria, mesmo em materiais com estequiometria complexa.
- Admite o ajuste da energia cinética das partículas ejetadas, controlando o crescimento do filme.

Analisando as desvantagens da deposição por ablação laser, salienta-se:

- A energia cinética em excesso pode provocar a repulverização e consequentes defeitos no crescimento do filme;
- Uma distribuição heterogénea da energia do pulso laser origina uma distribuição energética angular na pluma traduzindo-se em filmes com espessuras que variam ao longo do substrato. Assim, os filmes têm tamanhos típicos  $\sim 1 \times 1 \text{ cm}^2$ ;
- Elementos mais leves têm diferentes velocidades de expansão, provocando distribuições angulares da composição química da pluma quando [41]. Este aspeto pode ser, no entanto, controlado por meio da pressão e composição do gás de fundo na deposição.

### 3.2. Recozimento Laser

A técnica de produção por recozimento laser consiste em incidir a radiação laser na superfície de um material com elevadas taxas de aquecimento da superfície.

O equipamento necessário para o recozimento laser consiste num laser, um porta substratos e um conjunto de espelhos capaz de direcionar o feixe laser para a superfície do

material a recozer. Não é necessária qualquer câmara uma vez que este processo ocorre à pressão atmosférica para filmes de óxidos.

O recozimento laser tem a sua principal utilidade no aquecimento de camadas ferroelétricas, ou outras, à superfície, mantendo as camadas interiores a temperaturas baixas o suficiente para não provocar qualquer alteração nestas [42].

O comprimento de onda e fluência do laser são flexíveis pelo que estes parâmetros podem ser escolhidos de forma a que a camada absorva a radiação impedindo que o calor não se difunda excessivamente pelas restantes camadas do material [42]. De forma a provocar alterações na camada ferroelétrica, as fluências devem ser superiores a  $0.1\text{J}/\text{cm}^2$  [43].

Um dos obstáculos deste processo é obter informação do comportamento da temperatura ao longo da amostra. Assim, considera-se que perdas de calor da superfície por transferência de calor radiativo e a convecção para a atmosfera são negligenciáveis quando comparados com a difusão do calor da amostra [42]. A Figura 23 mostra a variação de temperatura de uma amostra durante o processo de recozimento laser.

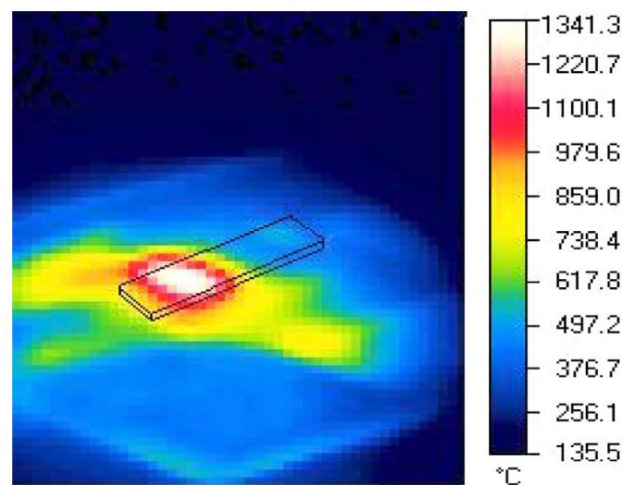


Figura 23: Imagem infravermelha da variação da temperatura durante o recozimento laser. A placa representa uma amostra [44].

Temperaturas demasiado altas podem provocar dopagem de impurezas, reorganização da rede cristalina [45] [46], podendo mesmo ocorrer mudança de fases cristalinas. O aquecimento rápido da amostra pode gerar tensões nestes [47].

O uso de fluências acima do limite de fusão do material, cria zonas de material fundido aumentando a mobilidade atômica e solubilidade do mesmo, conduzindo a uma rápida

homogeneização da superfície. Deste modo, o material solidifica rapidamente traduzindo-se em tamanhos de grão pequenos e podendo surgir defeitos no filme. Em oposição, solidificações mais lentas permitem a cristalização de grãos maiores do que no material inicial [48].



## 4. Técnicas Experimentais de Caracterização

### 4.1. Difração de raios-X

A difração de raios-X (X-Ray Diffraction, XRD), é uma técnica de caracterização não destrutiva que consiste na difração de radiação com comprimentos de onda na ordem do angström ( $10^{-10}\text{m}$ ) numa estrutura cristalina a analisar. Os comprimentos de onda da radiação incidente encontram-se na zona dos raios-X do espectro de radiação eletromagnética e é utilizada, pois a distância entre os átomos numa rede cristalina é também da ordem dos angström. Esta técnica permite identificar as fases cristalinas, analisar a orientação cristalográfica preferencial, determinar os parâmetros de rede, estado de tensões mecânicas e tamanho de grão.

Segundo a lei de Bragg, ao incidir radiação sobre uma rede cristalina, há interferência entre as ondas difratadas nos diferentes planos o que gera um padrão onde a intensidade máxima corresponde a uma interferência construtiva. A lei de Bragg é dada por:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (55)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação,  $d_{hkl}$  a distância interplanar,  $\theta$  o ângulo de incidência da radiação e  $n$  um número inteiro positivo. Havendo interferência construtiva (pico de difração de raios-X) e consequente aumento de intensidade difratada,  $\theta_{hkl}$  será o ângulo para o qual é observada essa interferência, para uma distância entre planos atômicos  $d_{hkl}$  [49]. A lei de Bragg está representada na Figura 24.

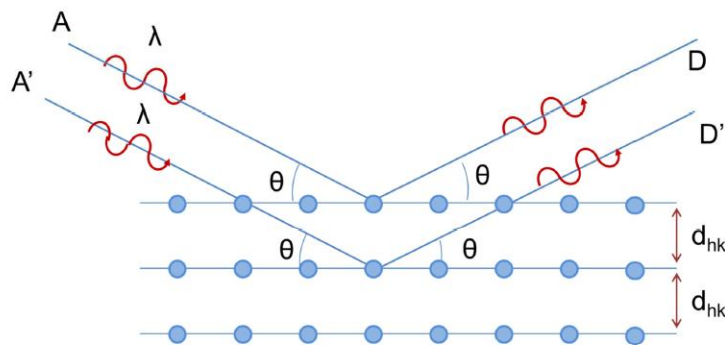


Figura 24: Esquema representativo da difração de Bragg numa rede cristalina [27].

Os difratômetros são constituídos por um detetor, um monocromador, um colimador, uma fonte de raios-X e um porta-amstras. Os difratômetros utilizados neste trabalho obedecem à geometria Bragg-Brentano, representada na Figura 25.

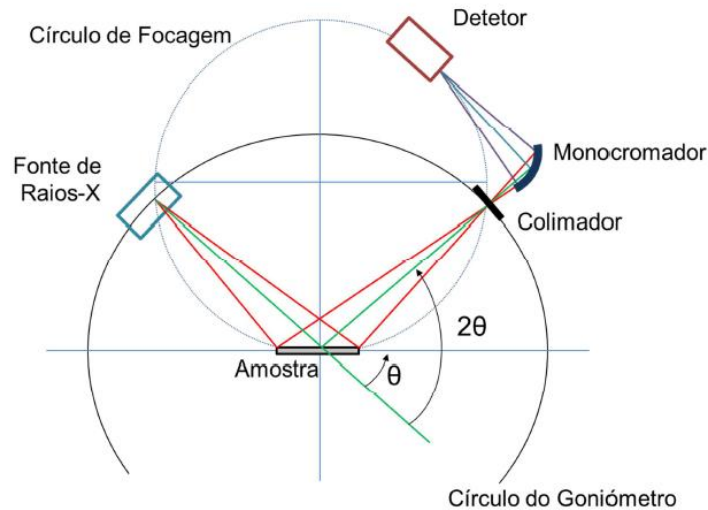


Figura 25: Difratômetro de raios-X segundo a geometria de Bragg-Brentano.

Na geometria da Figura 25, no modo de medida  $\theta - 2\theta$  os raios-X incidem na amostra fazendo um ângulo  $\theta$  com a superfície e o detetor mede a radiação difratada segundo um ângulo  $2\theta$  em relação ao feixe incidente. O varrimento dos ângulos de incidência é feito através da rotação da amostra e simultânea deslocação do detetor no respectivo goniômetro. Uma vez que velocidade angular do goniômetro da amostra é metade da velocidade angular do goniômetro do detetor, o ângulo de incidência em relação à superfície da amostra é igual ao ângulo da radiação difratada. Após este processo, o difratograma obtido revela picos de difração que correspondem aos planos paralelos à superfície da amostra.

Os picos de difração são posteriormente analisados e é possível ajustar aos mesmos funções que permitam determinar a sua posição e largura a meia altura. É habitual ajustar-se as funções Voigt, Pseudo-Voigt ou Pearson VII para picos assimétricos e lorentzianas ou gaussianas para picos simétricos. Feita esta análise, é possível identificar as fases e planos cristalográficos (através de bases de dados) e posteriormente determinar os parâmetros de rede correspondentes.

Assumindo que a principal contribuição para o alargamento de um pico se deve ao tamanho de grão,  $D$ , é possível determinar esse tamanho pela equação de Scherrer:



$$D = \frac{f\lambda}{\omega \cos \theta} \quad (56)$$

sendo  $\omega$  a largura a meia altura do pico e  $f$  um fator de forma que, para grãos esféricos, toma o valor de 0.9 [49].

Neste trabalho analisaram-se as amostras em dois equipamentos distintos. Um deles, um dispositivo Philips PW-1710, presente no complexo de Gualtar da Universidade do Minho, e o outro, Bruker D8 Discover, pertencente ao SEMAT, no polo de Azurém da mesma universidade.

#### 4.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (Scanning Eletron Microscopy, SEM), é uma técnica experimental de caracterização que se baseia na análise e quantificação de eletrões difundidos numa amostra quando se faz incidir um feixe de eletrões sobre esta. A SEM permite obter imagens de elevada definição.

A análise é feita fazendo um feixe de eletrões incidir numa amostra e estudando a interação entre os eletrões incidentes e os átomos. Se a amostra for muito fina, os eletrões passam por ela sem serem absorvidos, formando uma imagem em microscopia eletrónica de transmissão, TEM. Para amostras mais espessas, os eletrões não passam pela amostra, emergindo à superfície. Assim, resulta uma região de interação em forma de gota, tal como representado pelo esquema da Figura 26. Desta interação podem ser emitidos eletrões Auger, secundários e retrodifundidos.

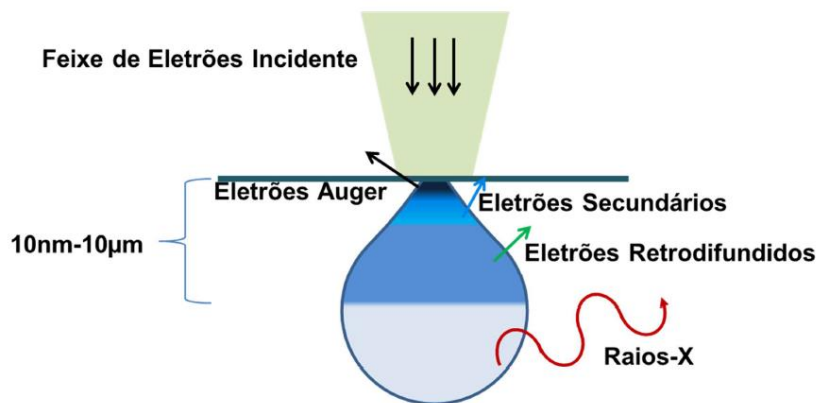


Figura 26: Representação esquemática da interação de um feixe de eletrões com uma amostra sólida [27].

Na SEM estuda-se essencialmente os eletrões retrodifundidos e secundários. Os últimos são resultado da interação inelástica com os átomos das amostras. Estes têm uma energia entre os 2 e os 5eV e podem escapar da amostra quando se originam junto à superfície, sendo recolhidos e analisados. A intensidade do sinal medido relaciona-se diretamente com o número de eletrões secundários recolhidos. Quando o feixe incide na amostra perpendicularmente à superfície a região de ativação é uniforme. Contrariamente, se o feixe incidir num outro ângulo, há um aumento da região de ativação havendo um aumento de brilho em relação ao caso anterior [50].

Relativamente aos eletrões retrodifundidos, eles resultam de uma interação elástica com os núcleos atômicos da amostra pelo que quanto maior o número atômico ( $Z$ ), maior a probabilidade de um eletrão ser retrodifundido.

A energia associada aos eletrões retrodifundidos é bastante maior que a associada aos eletrões secundários, pelo que a profundidade de escape dos eletrões retrodifundidos é maior do que os eletrões secundários. Esta diferença origina um contraste topográfico da amostra [50].

Um esquema do microscópio eletrónico e as suas componentes encontram-se na Figura 27.

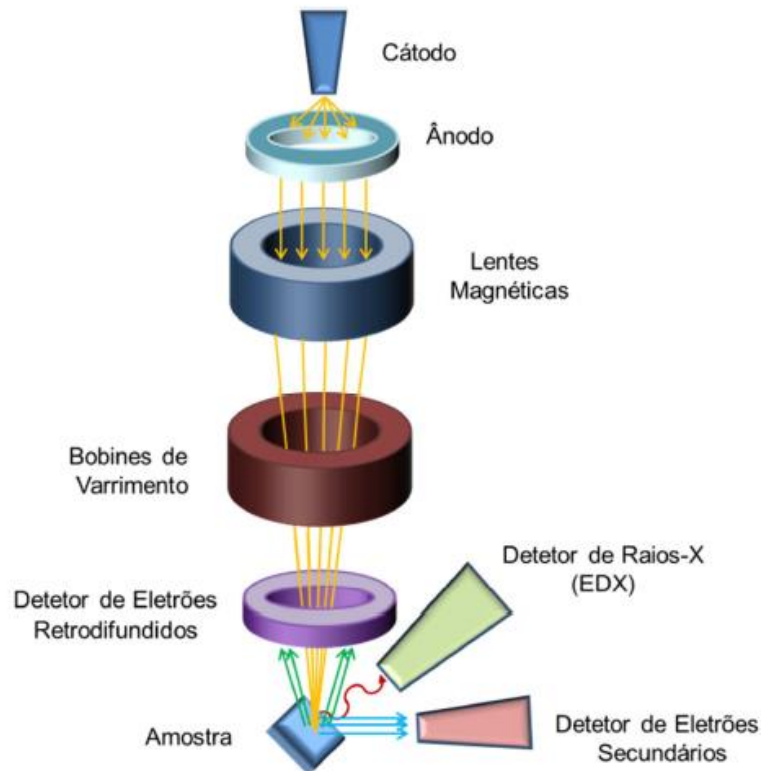


Figura 27: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varrimento e seus componentes [27].

A SEM conta com um canhão de elétrons associado a um cátodo e um ânodo, capaz de emitir energias entre 0.1 e 50keV, um conjunto de lentes magnéticas que focam o feixe de elétrons, bobines que permitem deslocar o feixe e detetores de elétrons secundários e retrodifundidos [38].

Um método para melhorar a imagem de SEM é depositar sobre a amostra uma fina camada de um metal como Au, Pt, Pd, Ag ou Cr. Assim há um aumento do sinal de elétrons secundários, facilitando a análise da morfologia da amostra [51].

A microscopia eletrónica de varrimento é muito útil para estudar a morfologia, estrutura superficial e espessura dos filmes da amostra, conferindo às imagens um aspeto tridimensional.

Para estudar os filmes produzidos recorreu-se ao sistema de SEM (Nano SEM-FEI 200) do SEMAT – Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho, visível na Figura 28.



Figura 28: Equipamento de SEM presente no SEMAT [52].

#### 4.3. Espectroscopia de dispersão de energias

Associado ao microscópio eletrónico de varrimento encontra-se um detetor de raios-X que permite efetuar a análise química da amostra. Os raios-X emitidos pelos eletrões dos átomos ao passarem dos níveis atômicos superiores para os inferiores, emitindo radiação, possibilitam a identificação da composição química das amostras. A este método dá-se o nome de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDS).

#### 4.4. Caracterização dielétrica

Os filmes analisados foram medidos depositando sobre eles um contacto de tinta de prata, formando um condensador de placas planas paralelas. O contacto inferior era o próprio substrato (metálico) nos casos do metglas e do terfenol. O filme de platina (substratos de Si\Pt) desempenhou também a função de substrato. A capacidade,  $C$  do condensador formado relaciona-se com a parte real da constante dielétrica,  $\varepsilon'$  da forma:

$$\varepsilon' = C \frac{L}{A} \quad (57)$$

onde  $L$  é a espessura do condensador do filme e  $A$  a área do contacto. A parte imaginária, da constante dielétrica,  $\epsilon''$  é dada por:

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (58)$$

sendo  $\tan \delta$  designada por perdas e caracterizada segundo a Figura 29.

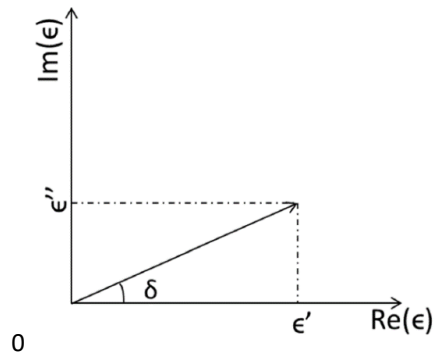


Figura 29: Representação da constante dielétrica como um vetor no plano complexo.

As medidas dielétricas foram realizadas no Centro de Física da Universidade do Minho. Assim, foi utilizada uma montagem experimental que conta com um controlador de temperatura, uma fonte de tensão, um voltímetro, um forno resistivo, um pino de medição e uma resistência de platina para medir a temperatura. A representação esquemática da montagem encontra-se na Figura 30.

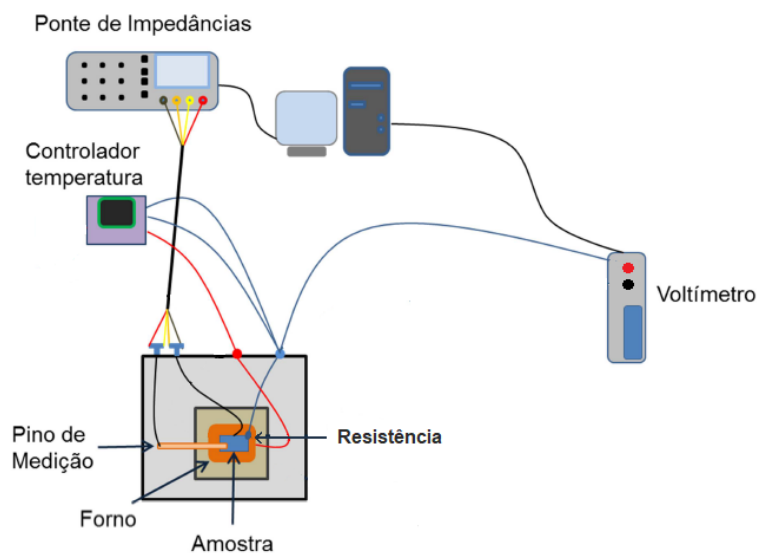


Figura 30: Representação esquemática da montagem experimental utilizada para medidas dielétricas.

O forno resistivo é alimentado por uma fonte de tensão associada a um controlador de temperatura. A temperatura é medida por meio de uma resistência PT100 calibrada. A tensão nos seus terminais é adquirida através de um voltímetro (Keithley 182 Sensitive Digital Voltmeter).

Os contactos de tinta de prata colocados nos filmes foram sujeitos a um tratamento térmico durante pelo menos uma hora à temperatura ambiente de forma a evaporar os resíduos de solventes e conseguir uma boa junção à superfície do filme. Para calcular as áreas dos filmes captaram-se imagens dos contactos e trataram-se as mesmas com auxílio do software de processamento de imagem, ImageJ. A espessura dos filmes foi medida através de SEM.

Os resultados de espectroscopia dielétrica são analisados com base nos diagramas Cole-Cole, representando a constante dielétrica imaginária,  $\epsilon''$  em função da constante dielétrica real  $\epsilon'$ . Estes diagramas podem revelar uma semicircunferência, uma distribuição destas ou duas semicircunferências principais. A existência de várias semicircunferências significa que existem diferentes mecanismos de polarizações dentro do material. Tipicamente, no caso de serem visíveis duas circunferências principais, uma deverá ser relativa à fronteira de grão e outra relativa ao interior do grão.

## 5. Estudo dos materiais utilizados

### 5.1. Filmes de BCZT sobre metglas

Depositou-se BCZT num substrato de metglas a uma temperatura de 400°C por ablação laser, de forma a não cristalizar o metglas, cuja temperatura de cristalização se situa por volta dos 450°C. As amostras correspondentes foram designadas por MBTOA. O BCZT, por sua vez, cristaliza a cerca de 700°C sendo necessário efetuar recozimento laser após deposição.

A Tabela 2 mostra as condições de deposição das amostras produzidas, nomeadamente a temperatura do substrato, pressão e temperatura de deposição, energia e frequência do laser e distância alvo-substrato. Estão ainda apresentadas as condições de recozimento laser para cristalizar a amostra após deposição, em particular a energia e frequência do laser, tempo de recozimento e divisor de feixe utilizado.

Tabela 2: Condições de deposição por ablação laser e posterior recozimento laser.

| Amostra | Substrato | Alvo  | T <sub>substrato</sub> (°C) | P <sub>deposição</sub> (mbar) | t <sub>deposição</sub> (min) | E <sub>laser</sub> (mJ) | f <sub>laser</sub> (Hz) | d <sub>alvo-substrato</sub> (cm) | Amostra | E <sub>laser</sub> (mJ) | f <sub>laser</sub> (Hz) | Tempo (s) | Divisor de feixe |
|---------|-----------|-------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------|-------------------------|-------------------------|-----------|------------------|
| MBTOA37 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.05                          | 20                           | 400                     | 5                       | 5.5                              | A       | -                       |                         |           |                  |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | B       | 150                     | 10                      | 1000      | 99/1             |
| MBTOA38 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.05                          | 20                           | 400                     | 5                       | 5                                | A       | -                       |                         |           |                  |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | B       | 150                     | 10                      | 1000      | 99/1             |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | C       | 150                     | 10                      | 1500      | 99/1             |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | D       | 150                     | 10                      | 1500      | 99/1             |
| MBTOA39 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.1                           | 20                           | 400                     | 5                       | 5                                | A       | 315                     | 10                      | 3500      | 99/1             |
| MBTOA40 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.1                           | 20                           | 400                     | 5                       | 5                                | A       | 150                     | 10                      | 1000      | 50/50            |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | B       | 150                     | 10                      | 500       | 50/50            |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | C       | 150                     | 10                      | 200       | 50/50            |
| MBTOA41 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.1                           | 20                           | 400                     | 5                       | 5                                | -       |                         |                         |           |                  |
| MBTOA42 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.1                           | 20                           | 400                     | 5                       | 5                                | A       | -                       |                         |           |                  |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | B       | 150                     | 10                      | 1500      | 50/50            |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | C       | 150                     | 10                      | 2000      | 50/50            |
| MBTOA43 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.1                           | 20                           | 400                     | 5                       | 5                                | A       | 150                     | 10                      | 2500      | 50/50            |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | B       | 150                     | 10                      | 3000      | 50/50            |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | C       | 150                     | 10                      | 3500      | 50/50            |
| MBTOA44 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.1                           | 20                           | 400                     | 5                       | 5                                | A       | 150                     | 10                      | 4000      | 50/50            |
| MBTOA45 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.1                           | 20                           | 600                     | 5                       | 5                                | A       | 150                     | 10                      | 3500      | 50/50            |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | B       | 315                     | 10                      | 3500      | 99/1             |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | C       | 315                     | 10                      | 1000      | 99/1             |
| MBTOA46 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.1                           | 20                           | 600                     | 5                       | 3.5                              | A       | 150                     | 10                      | 3500      | 50/50            |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | B       | 315                     | 10                      | 3500      | 99/1             |
|         |           |       |                             |                               |                              |                         |                         |                                  | C       | 315                     | 10                      | 1000      | 99/1             |
| MBTOA47 | metglas   | BTO-A | 500                         | 0.1                           | 20                           | 400                     | 5                       | 5                                | -       |                         |                         |           |                  |
| MBTOA48 | metglas   | BTO-A | 400                         | 0.1                           | 20                           | 400                     | 5                       | 5                                | A       | 315                     | 10                      | 1000      | 99/1             |



### 5.1.1. Difração de raios-X

Nesta secção, serão apresentadas amostras de BTO-A (BCZT sobre metglas) preparadas por ablação laser com pressões de oxigénio de 0,1mbar, frequências laser de 5Hz e tempos de deposição de 20 minutos. As energias do laser foram de 400 ou 600mJ. Utilizaram distâncias alvo-substrato de 3,5 ou 5cm. Estas amostras foram também sujeitas a recozimento por laser de 150 ou 315mJ por pulso, através de um divisor de feixe 50%/50% ou 99%/1% respetivamente. A frequência durante o recozimento laser foi de 10Hz, com tempos entre 1500 e 4000 segundos.

Pretende-se desta forma analisar a influência das condições de deposição na ablação laser, nomeadamente a energia do laser por pulso e a distância alvo-substrato nas amostras. Será também estudada a influência dos parâmetros de recozimento laser, nomeadamente a energia do laser e a duração do processo.

#### 5.1.1.1. Influência da energia por pulso na deposição por ablação laser

A Figura 31 mostra os espectros de raios-X das amostras MBTOA39A e 45B (à esquerda) e 43C e 45A (à direita), definindo dois conjuntos (1 e 2 – numerado no campo superior esquerdo gráfico). Em cada conjunto de amostras, foram usadas as mesmas condições de ablação e recozimento laser, à exceção da energia do laser na ablação onde foram definidos valores de 400 e 600mJ, permitindo estudar a influência deste parâmetro.

O conjunto 1 (Figura 31, à esquerda) conta com amostras que tiveram um tempo de recozimento de 3500 segundos, a 315mJ por pulso através de um divisor de feixe 99%/1%. O conjunto 2 (Figura 31, à direita) inclui amostras que tiveram um tempo de recozimento de 3500 segundos, a 150mJ por pulso, através de um divisor de feixe 50%/50%.

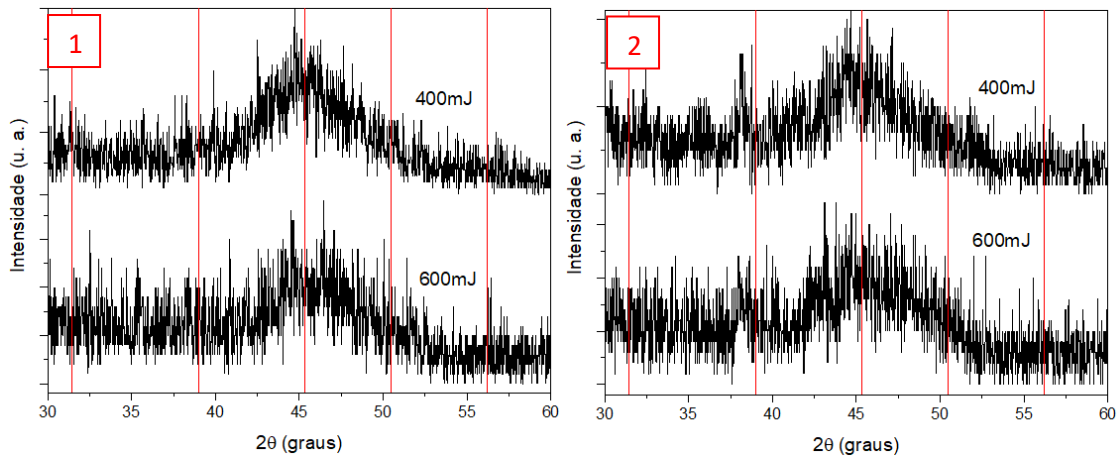


Figura 31: Espetros de raios-X de conjuntos de amostras, com iguais condições de deposição e recozimento laser entre si e diferentes energias de ablação laser.  
(Amostras - Conjunto 1 (à esquerda): 39A, 45B; Conjunto 2 (à direita): 43C, 45A)

Uma vez que o pico de difração (111) do BCZT, que ocorre aos 39°, é o mais evidente, ele foi utilizado para comparar com o pico largo do metglas (002) (200), aos 45°, obtendo-se uma intensidade relativa entre estes, que permite comparar as amostras e estudar a influência de diferentes parâmetros.

A Figura 32 apresenta a intensidade relativa destes picos de raios-X em função da energia por pulso.

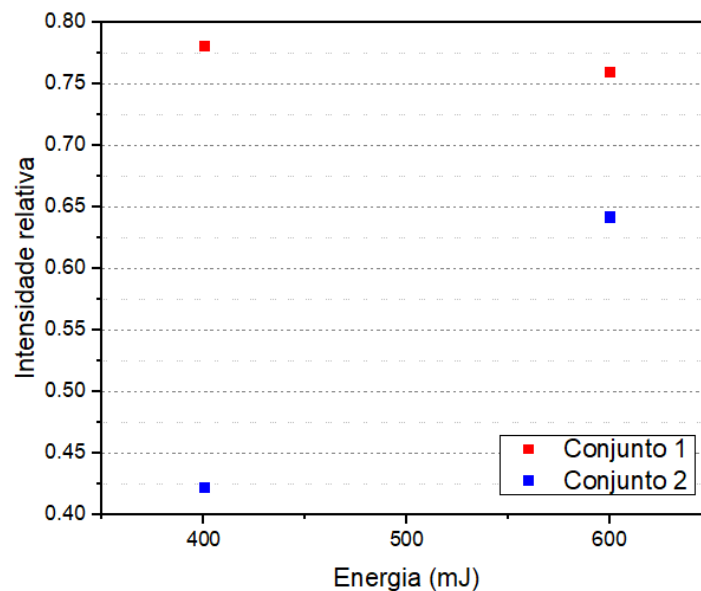


Figura 32: Intensidade relativa do pico do BCZT aos 39° com o pico do metglas aos 45°, em função da energia por pulso de ablação laser, para os conjuntos de amostras números 1 e 2 (315mJ/pulso e 150mJ por pulso no recozimento, respetivamente).

Para o primeiro conjunto (amostras 39A e 45B com 315mJ por pulso no recozimento), a energia usada na ablação laser parece não ser relevante. A elevada energia por pulso no recozimento é suficiente para cristalizar a amostra, mesmo que esta, seja, à partida, mais desordenada.

No segundo conjunto (amostras 43C e 45A com 150mJ por pulso no recozimento), é evidente que a intensidade relativa dos picos analisados é maior para energias por pulso, na deposição, mais elevadas, pelo que estas favorecem a cristalinidade. Como a energia por pulso no recozimento é mais baixa, este resultado indica que é necessário ter já uma amostra de partida com menos defeitos, usando energias por pulso altas na ablação laser, de modo a obter boa cristalinidade no recozimento laser.

#### 5.1.1.2. Influência da distância alvo-substrato na ablação laser

A Figura 33 apresenta os espectros de raios-X para filmes de BCZT sobre metglas, para a mesmas condições de deposição, à exceção da distância alvo-substrato que tomou valores de 3,5 e 5 cm. Posteriormente, todas as amostras foram sujeitas a recozimento laser, nas mesmas condições. Pretende-se assim estudar a influência da distância alvo-substrato na ablação laser. Selecionou-se o conjunto 3 (Figura 33, à esquerda), constituído por amostras 45A e 46A, preparadas a 150mJ por pulso, durante o recozimento laser, através de um divisor de feixe de 50%/50%, enquanto o conjunto 4, constituído pelas amostras 45B e 46B (Figura 33, à direita) preparadas com 315mJ por pulso, através de um divisor de feixe de 99%/1%.

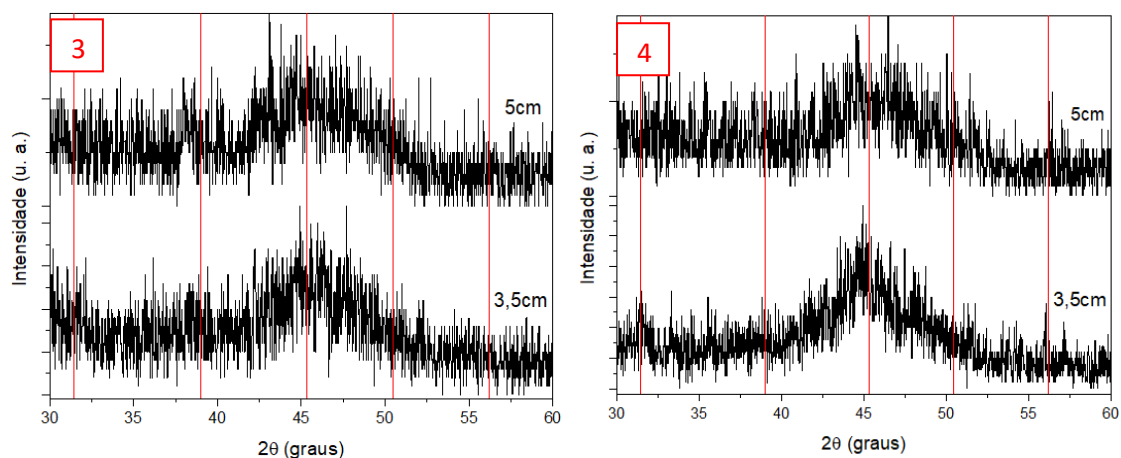


Figura 33: Conjuntos de amostras, com iguais condições de deposição e recozimento laser entre si e diferentes distâncias alvo-substrato, nomeadamente 3,5 e 5cm.

Amostras - Conjunto 3 (à esquerda): 45A, 46A; Conjunto 4 (à direita): 45B, 46B

Comparou-se de novo o pico de difração aos  $39^\circ$  do BCTZ com o pico largo do metglas a  $45^\circ$ , obtendo-se uma intensidade relativa entre as amostras para diferentes distâncias alvo-substrato. A Figura 34 apresenta a intensidade dos picos de raios-X em função da distância alvo-substrato, após o recozimento laser, para os conjuntos 3 (amostras 45A e 46A) e 4 (amostras 45B e 46B).

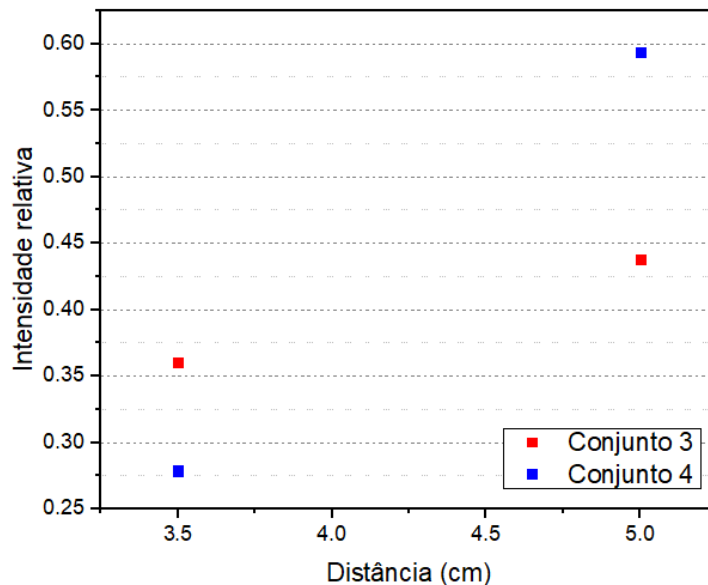


Figura 34: Intensidade relativa do pico do BCZT aos  $39^\circ$  com o pico do metglas aos  $45^\circ$  em função da distância alvo-substrato da ablação laser, para os conjuntos 3 (amostras 45A e 46A com 150mJ/pulso no recozimento) e 4 (amostras 45B e 46B com 315mJ por pulso no recozimento).

Foi observada que a distância alvo-substrato tem grande influência na cristalinidade dos filmes. As amostras resultantes de deposições com maiores distâncias entre o alvo e o substrato apresentam uma maior intensidade relativa entre os picos, favorecendo a cristalinidade das mesmas. Para distâncias muito curtas, o substrato, onde cresce o filme, está dentro da pluma. Assim, durante o seu crescimento o filme é bombardeado com partículas muito energéticas da pluma que retiram os átomos das suas posições de equilíbrio, criando defeitos que são depois difíceis de eliminar, com o recozimento.

#### 5.1.1.3. Influência da duração do recozimento laser

A Figura 35 apresenta os espectros de raios-X para amostras depositadas por ablação laser, com as mesmas condições, mas com posterior recozimento laser com tempos diferentes: 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 e 4000 segundos. Todas as amostras tiveram um recozimento a 150mJ por pulso, através de um divisor de feixe 50%/50%.

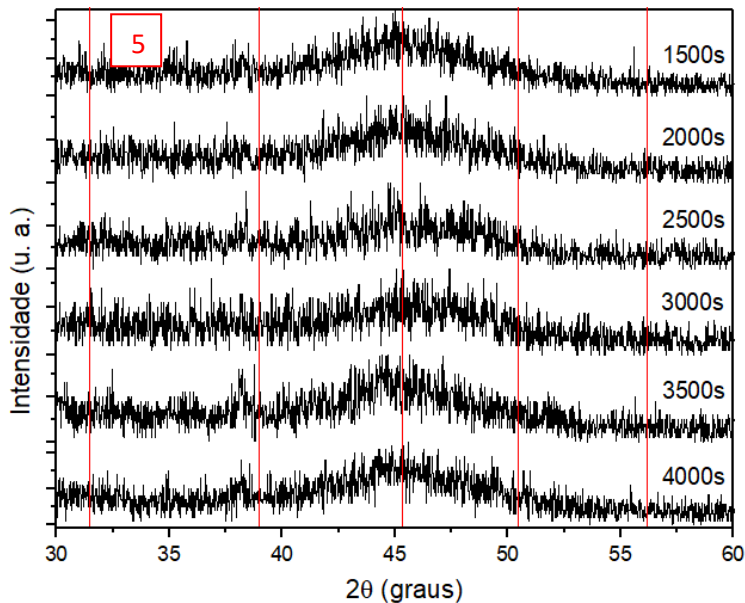


Figura 35: Conjuntos de amostras, com iguais condições de deposição e recozimento laser entre si e com duração de recozimento entre 1500 e 4000 segundos.

Amostras conjunto5: 42B (1500s), 42C (2000s), 43A (2500s), 43B (3000s), 43C (3500s), 44A (4000s)

Pretende-se estudar a influência do tempo de recozimento das amostras. Assim, pela Figura 35, comparou-se o pico de difração aos 39° com o pico largo do metglas a 45°, obtendo-se uma intensidade relativa entre as amostras de diferente duração de recozimento laser.

A Figura 36 apresenta a intensidade dos picos de raios-X em função do tempo de deposição.

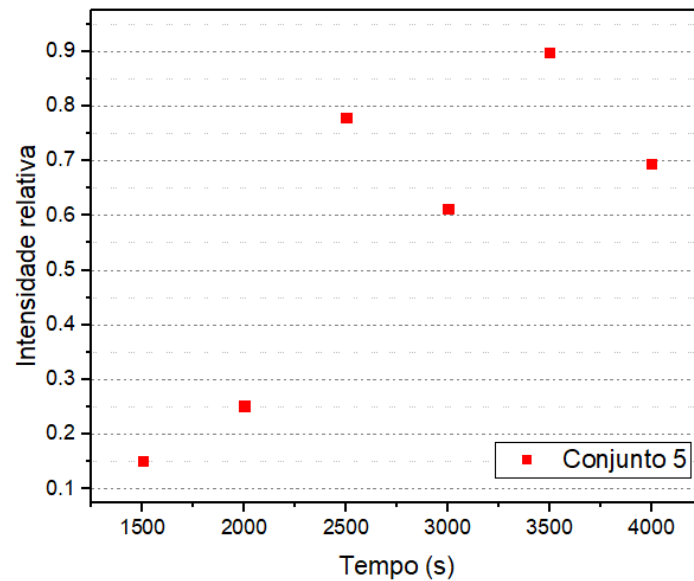


Figura 36: Intensidade relativa do pico do BCZT aos 39° com o pico do metglas aos 45° em função do tempo de recozimento laser, para o conjunto de amostras número 5.

Pela Figura 36, observou-se que com o aumento do tempo de recozimento, até cerca de 2500 segundos, a cristalinidade das amostras aumentou, estagnando nos 2500 segundos onde a cristalinidade (intensidade relativa) estabiliza. Este patamar indica que as amostras após ficarem cristalinas já não se alteram com tempos superiores de recozimento.

#### 5.1.1.4. Influência da energia por pulso no recozimento laser

A Figura 37 apresenta os espectros de raios-X de filmes de BCZT sobre metglas, em que as amostras (45A e 45B) foram sujeitas às mesmas condições de ablação e recozimento laser, à exceção da energia de recozimento laser. As energias por pulso aplicadas no recozimento foram de 150mJ, utilizando um divisor de feixe de 50%/50%, e de 350mJ, por meio de um divisor de feixe de 99%/1%. O tempo de recozimento foi de 3500 segundos. Assim, pretende-se estudar a influência da energia por pulso no recozimento laser.

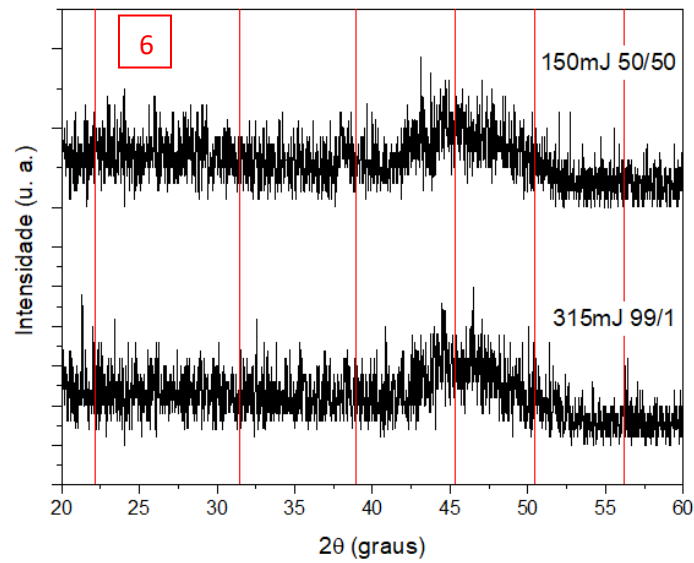


Figura 37: Conjuntos de amostras, com iguais condições de deposição e recozimento laser entre si e diferentes energias por pulso no recozimento, nomeadamente de 150mJ através de um divisor de feixe de 50/50 e 315mJ através de um divisor de feixe de 99/1.  
Amostras conjunto 6: 45A (em cima), 45B (em baixo)

Com base na Figura 37, comparou-se o pico de difração aos  $39^\circ$  com o pico largo do metglas a  $45^\circ$ , obtendo-se uma intensidade relativa entre eles nas amostras de diferentes energias/pulso no recozimento laser.

A Figura 38 apresenta a intensidade dos picos de raios-X em função da energia/pulso de recozimento laser.

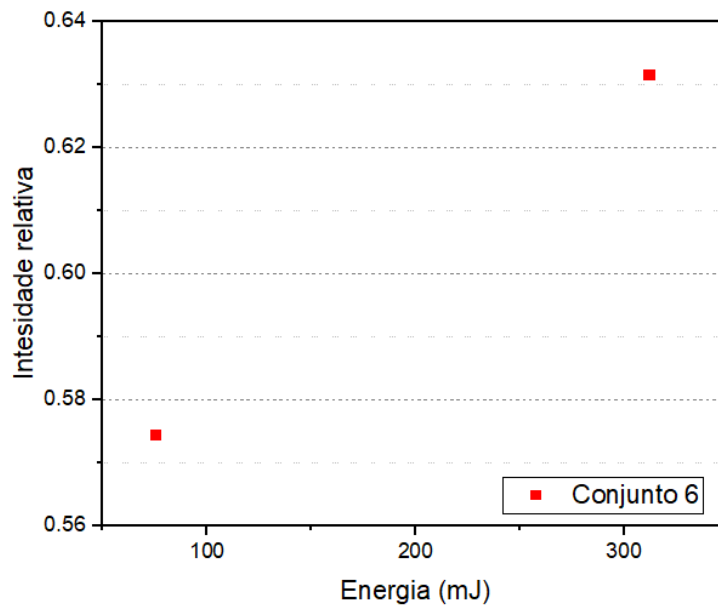


Figura 38: Intensidade relativa do pico do BCZT aos 39° com o pico do metglas aos 45° em função da energia/pulso no recozimento laser, para o conjunto 6 (amostras 45A e 45B).

A Figura 38 mostra que a amostra resultante de recozimento laser com pulsos mais energéticos apresenta maior intensidade relativa entre os picos, indicando que utilizando energias/pulso maior é favorecida a cristalinidade dos filmes.

#### 5.1.2. Caracterização dielétrica

Estudaram-se as propriedades dielétricas dos filmes BCZT/metglas em função da temperatura e frequência. Pretende-se identificar a transição de fase do BCZT e a influência das condições de produção nas propriedades dielétricas das amostras.

A transição de fase ferroelétrica do BCZT situa-se entre os 90 e 120°C pelo que se mediu a capacidade da amostra desde a temperatura ambiente aos 200°C. Mediu-se também a descida da temperatura até à temperatura ambiente. Estas medidas foram registadas para diferentes frequências, nomeadamente: 100Hz, 1000Hz, 10000Hz, 100000Hz, 1000000Hz.

Estudou-se a amostra 43C que foi depositada a 400mJ e recozida durante 3500 segundos, a 150mJ por pulso através de um divisor de feixe 50%/50%. A Figura 39 mostra a capacidade em função da temperatura e para diferentes frequências.



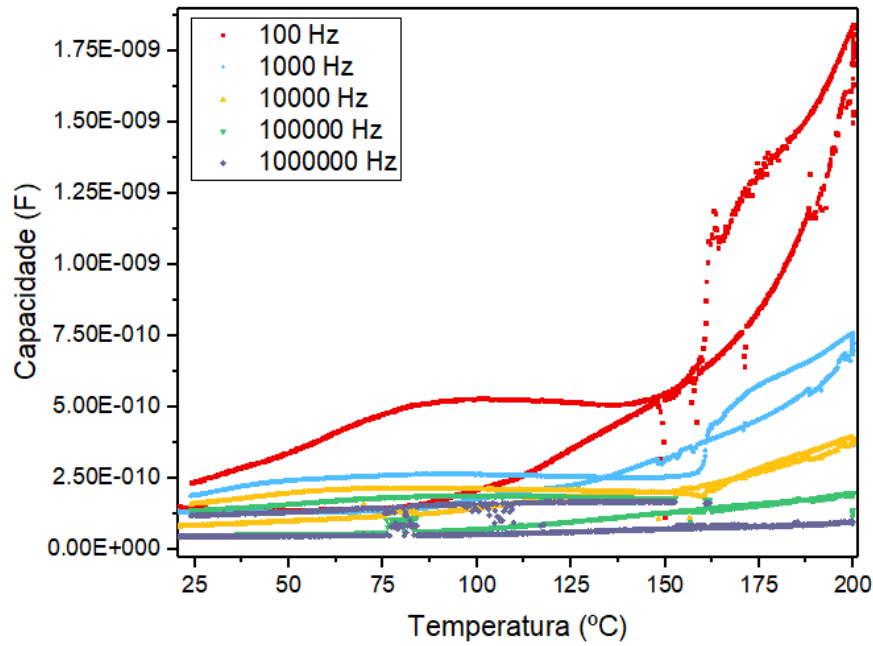


Figura 39: Capacidade em função da temperatura para a amostra 43C.

É notável que a capacidade é tanto maior quanto maior a temperatura da amostra uma vez que com o aumento da temperatura há mais energia disponível para que as cargas se possam mover localmente e seguir o campo elétrico alternado aplicado. É ainda possível observar uma mudança de comportamento da condutividade entre os 100 e os 160°C justificada pela transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica.

A Figura 40 mostra a  $\tan(\delta)$  em função da temperatura e para diferentes frequências.

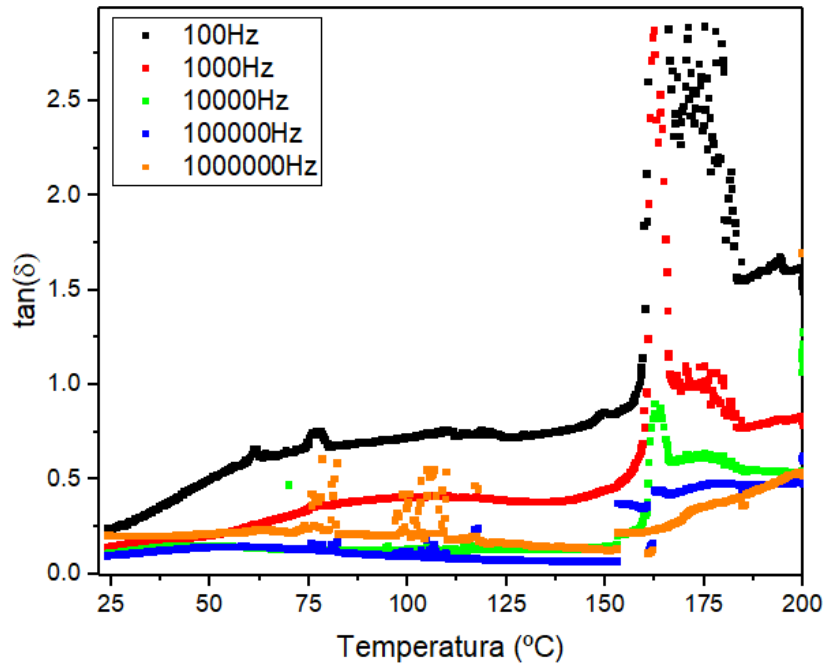


Figura 40:  $\tan(\delta)$  em função da temperatura para amostra 43C.

A partir das medidas da capacidade e  $\tan(\delta)$  para a mesma amostra, foram calculadas as constantes dielétricas (parte real e imaginária) em função da temperatura e frequência, por meio das equações 33 e 34 do capítulo 4. A Figura 41 mostra a constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra para temperaturas entre os 19 e os 200°C. A figura mostra a presença de semicírculos, característicos da presença de uma relaxação dielétrica. O seu máximo varia com a temperatura, um comportamento característico de um material “relaxor” como o é o BCZT.

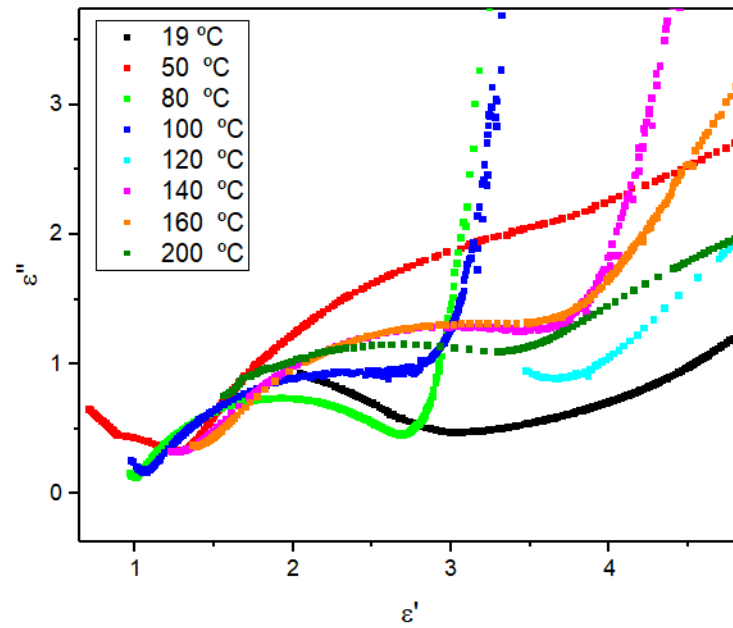


Figura 41: Constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra para temperaturas entre os 19 e os 200°C para a amostra 43C.

A cada curva presente na Figura 41 foi ajustada uma equação de Cole-Cole (32), como serve de exemplo a Figura 42 para a amostra a 160°C.

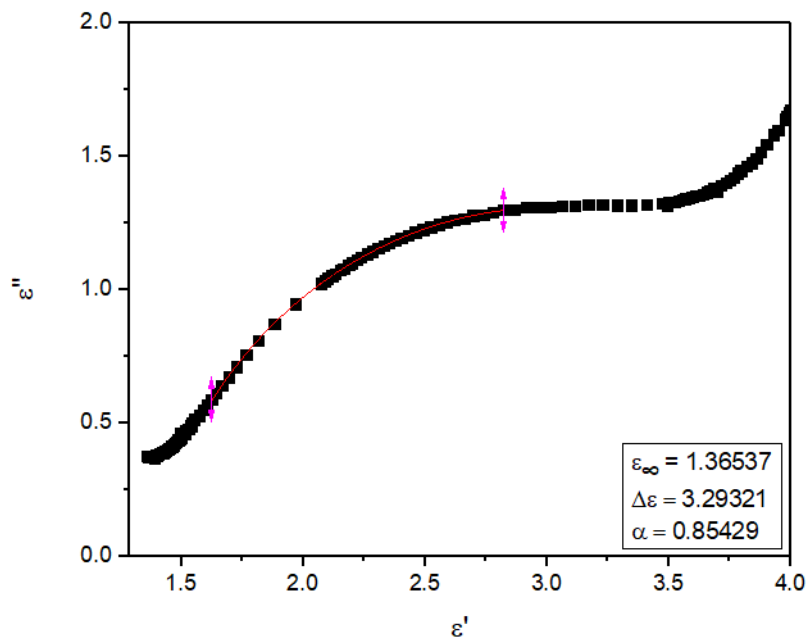


Figura 42: Ajuste da equação de Cole-Cole (32) para a amostra 43C a 160°C.

Procedeu-se do mesmo modo para todas as curvas tendo-se obtido os parâmetros da Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros da amostra 43C a diferentes temperaturas, correspondentes à equação de Cole-Cole (32).

| Temperatura (°C) | $\epsilon_{\infty}$ | $\Delta\epsilon$ | $\alpha$ |
|------------------|---------------------|------------------|----------|
| 19               | 0                   | 3.05527          | 0.74193  |
| 50               | 1.22198             | 5.62723          | 0.80481  |
| 80               | 0.98652             | 1.87692          | 0.8473   |
| 100              | 1.0145              | 2.75542          | 0.76942  |
| 120              | 3.62845             | 11.33321         | 0.77466  |
| 140              | 1.29349             | 3.38179          | 0.83006  |
| 160              | 1.36537             | 3.29321          | 0.85429  |
| 200              | 0.82468             | 3.70368          | 0.71058  |

Do mesmo modo, estudou-se a amostra 44A que foi preparada nas mesmas condições da amostra anterior, mas com uma duração de recozimento superior, 4000 segundos. A Figura 43 mostra a capacidade em função da temperatura e para diferentes frequências.

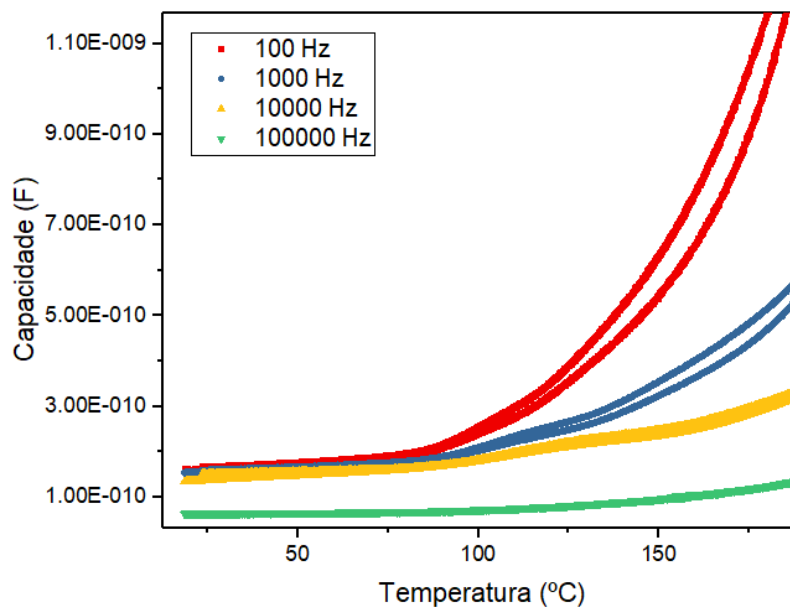


Figura 43: Capacidade em função da temperatura para a amostra 44A.

Tal como na amostra anterior, a capacidade aumenta, com o aumento da temperatura. A partir das medidas da capacidade e  $\tan(\delta)$  foram calculadas as constantes dielétricas em função da temperatura e da frequência, por meio das equações 33 e 34 do capítulo 4. A Figura 44 mostra a constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra para temperaturas entre os 19 e os 200°C.

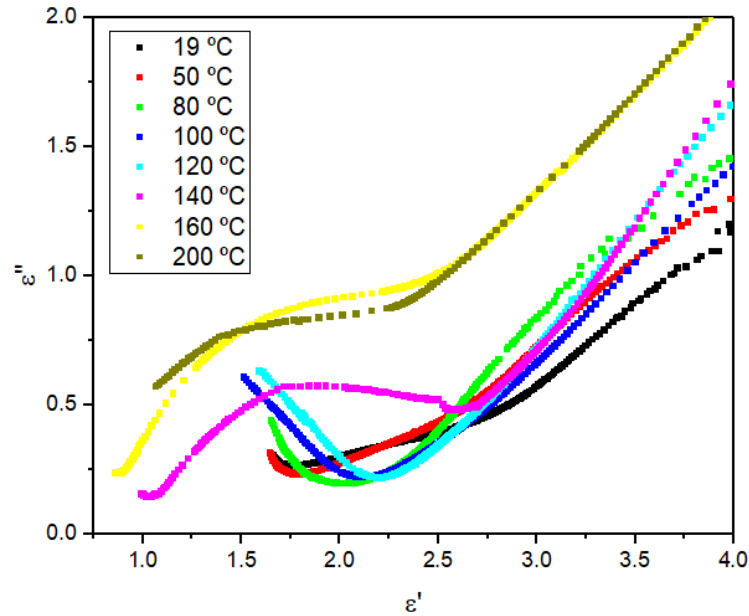


Figura 44: Constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra para temperaturas entre os 19 e os 200°C para a amostra 44A.

De novo, são observados semicírculos provenientes da presença de uma relaxação dielétrica. Devido à forma das curvas presente na Figura 44 foram-lhes ajustadas funções de Cole-Cole (32), como serve de exemplo a Figura 45 para a amostra a 200°C.

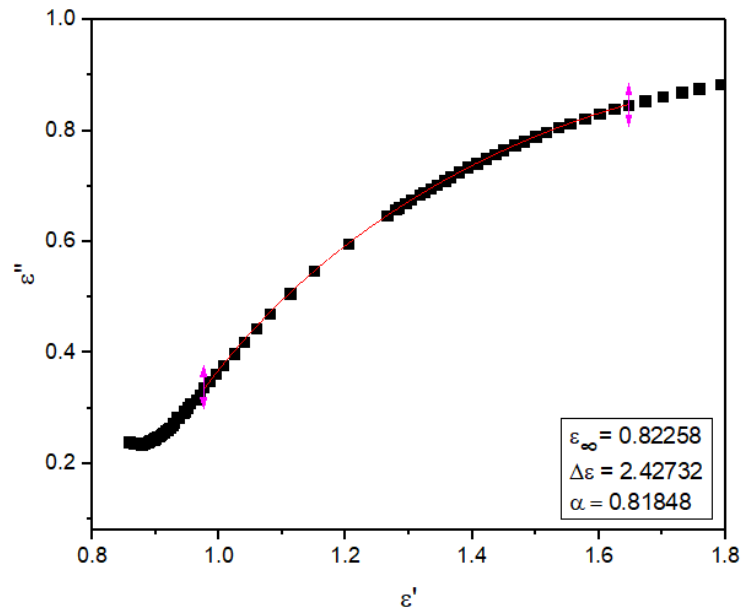


Figura 45: Ajuste de Cole-Cole, descrita na equação (32), para a amostra 44A a 160°C.

Procedeu-se do mesmo modo para todas as curvas tendo-se obtido parâmetros da Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros da amostra 43C a diferentes temperaturas, correspondentes à equação de Cole-Cole (32).

| Temperatura (°C) | $\epsilon_{\infty}$ | $\Delta\epsilon$ | $\alpha$ |
|------------------|---------------------|------------------|----------|
| 100              | 0                   | 2.04226          | 0.76732  |
| 120              | 0                   | 2.13867          | 0.7673   |
| 140              | 0.9683              | 2.42563          | 0.62704  |
| 160              | 0.82258             | 2.42732          | 0.81848  |
| 200              | 0.54942             | 3.39177          | 0.65558  |

Os parâmetros  $\epsilon_{\infty}$  da Tabela 4 encontram-se representados na Figura 46.

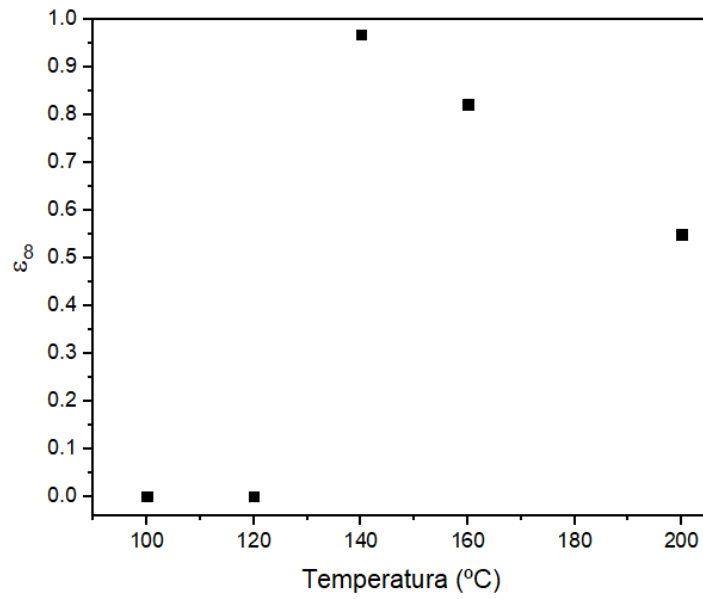


Figura 46: Parâmetro  $\epsilon_{\infty}$  em função da temperatura para a amostra 43C para temperaturas entre 100 e 200°C.

O parâmetro  $\epsilon_{\infty}$  é aproximadamente nulo para valores até 120°C, e toma valores próximos de 1,0 para a temperatura de 140°C, descendo progressivamente até aos 200°C.

Os parâmetros  $\Delta\epsilon$  da Tabela 4 encontram-se representados na Figura 47.

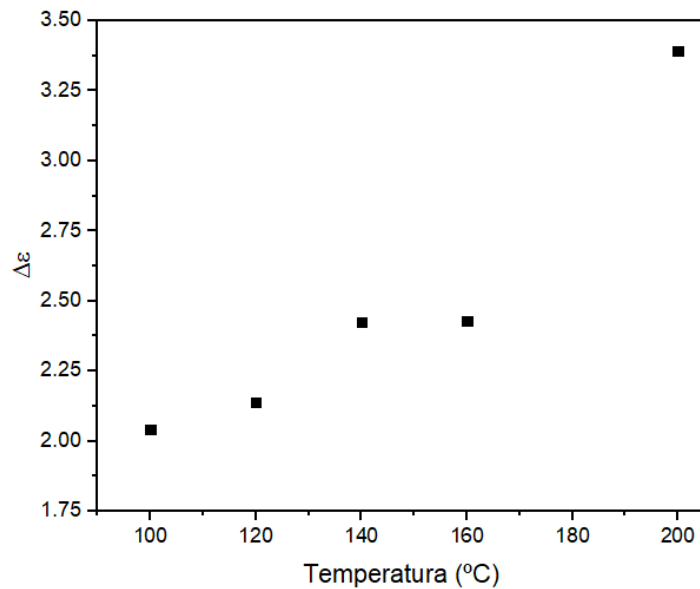


Figura 47: Parâmetro  $\Delta\epsilon$  em função da temperatura para a amostra 43C para temperaturas entre 100 e 200°C.

O parâmetro  $\Delta\epsilon$  aumenta conforme a temperatura, atingindo 3,39 à temperatura de 200°C. O seu aumento com a temperatura indica um aumento progressivo da relaxação para a dependência da permitividade com a temperatura.

O parâmetro  $\alpha$  da Tabela 4 encontra-se representado na Figura 47.

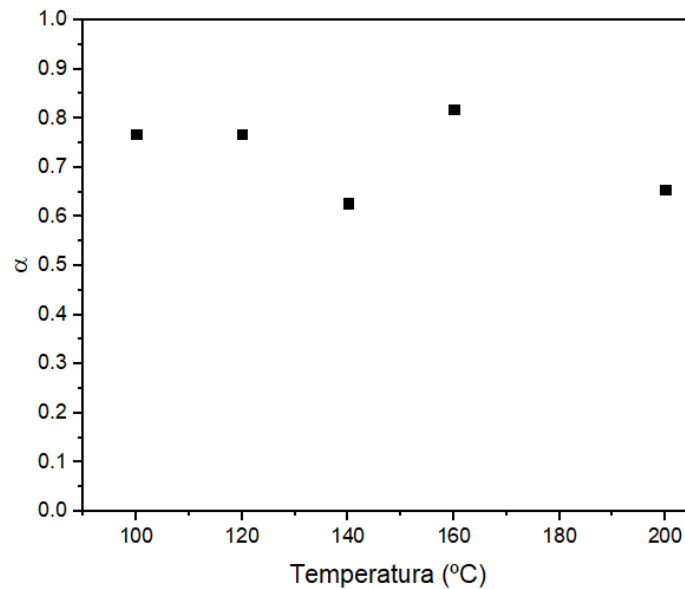


Figura 48: Parâmetro  $\alpha$  em função da temperatura para a amostra 43C para temperaturas entre 100 e 200°C.

O parâmetro  $\alpha$  mantém-se aproximadamente constante, variando entre 0,62 e 0,82, tendo um valor médio de 0,73. Ele indica um afastamento da relaxação ao comportamento de Debye (caso  $\alpha$ ) nos filmes, indicativo da presença de heterogeneidades (concentração local dos dopantes) como é de esperar em materiais “relaxor” como o BCZT.

## 5.2. Titanato de bário em substrato de terfenol

Depositou-se titanato de bário (denominado por BTO) por ablação laser, num substrato de terfenol, a temperaturas entre 650 e 700°C. As amostras correspondentes foram designadas por TERBTO. O terfenol resiste a temperaturas elevadas pelo que não foi necessário fazer recozimento laser.



A Tabela 5 mostra as condições de deposição das amostras produzidas, nomeadamente a temperatura do substrato, pressão e temperatura de deposição, energia e frequência do pulso laser e distância alvo-substrato.

Tabela 5: Condições de preparação das amostras TERBTO.

| <b>Amostra</b> | <b>Substrato</b> | <b>Alvo</b> | <b>T<sub>substrato</sub><br/>(°C)</b> | <b>P<sub>deposição</sub><br/>(mbar)</b> | <b>t<sub>deposição</sub><br/>(min)</b> | <b>E<sub>laser</sub><br/>(mJ)</b> | <b>f<sub>laser</sub><br/>(Hz)</b> | <b>d<sub>alvo-substrato</sub><br/>(cm)</b> |
|----------------|------------------|-------------|---------------------------------------|---|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| <b>TERBTO1</b> | Ter              | BTO         | 650                                   | 0.03                                    | 40                                     | 400                               | 5                                 | 5  |
| <b>TERBTO2</b> | Ter              | BTO         | 700                                   | 0.03                                    | 30                                     | 400                               | 5                                 | 5  |
| <b>TERBTO3</b> | Ter              | BTO         | 700                                   | 0.03                                    | 50                                     | 400                               | 5                                 | 5  |
| <b>TERBTO4</b> | Ter              | BTO         | 700                                   | 0.03                                    | 30                                     | 400                               | 5                                 | 5  |

### 5.2.1. Microscopia eletrónica de varrimento

A amostra TERBTO1 foi depositada a 650°C durante 40 minutos, a uma energia de 400mJ e frequência do pulso laser de 5Hz. A amostra foi observada em SEM de forma a estudar a sua espessura e morfologia.

#### 5.2.1.1. Espessura dos filmes de BaTiO<sub>3</sub> sobre terfenol

Observando a secção lateral da amostra TERBTO1 em SEM, foi possível determinar a espessura da mesma, tal como é visível na Figura 49.

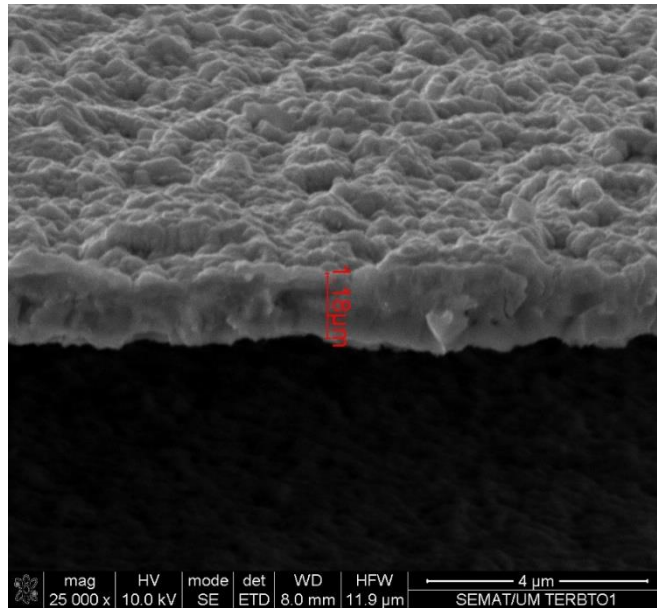


Figura 49: Imagem de SEM da lateral da amostra TERBTO1, mostrando a espessura do filme de BTO.

A espessura obtida por SEM foi de 1,18  $\mu\text{m}$ . Tendo em conta a espessura do filme de BTO medido em SEM e o tempo de deposição, obteve-se uma taxa de deposição de 29.5 nm/min.

#### 5.2.1.2. Morfologia dos filmes de $\text{BaTiO}_3$ sobre terfenol

Observou-se a superfície da TERBTO1 a diferentes ampliações de forma a analisar a morfologia da superfície do filme, como mostra a Figura 50 e a Figura 51.

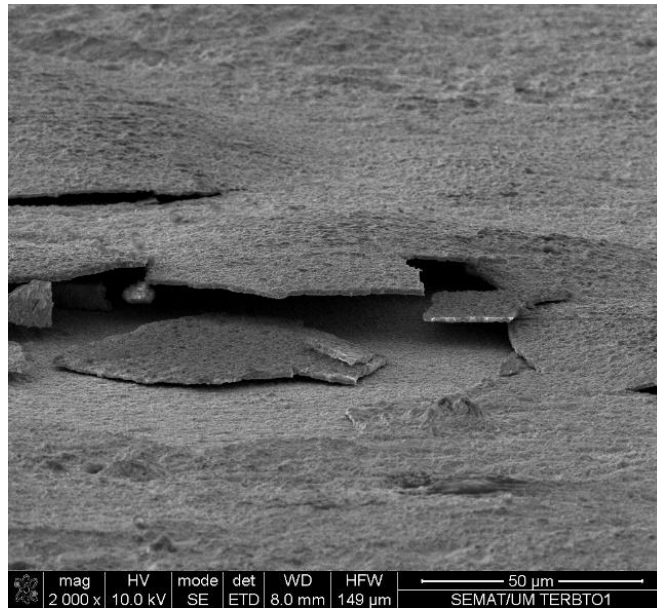


Figura 50: Imagem de SEM da superfície da amostra TERBTO1.

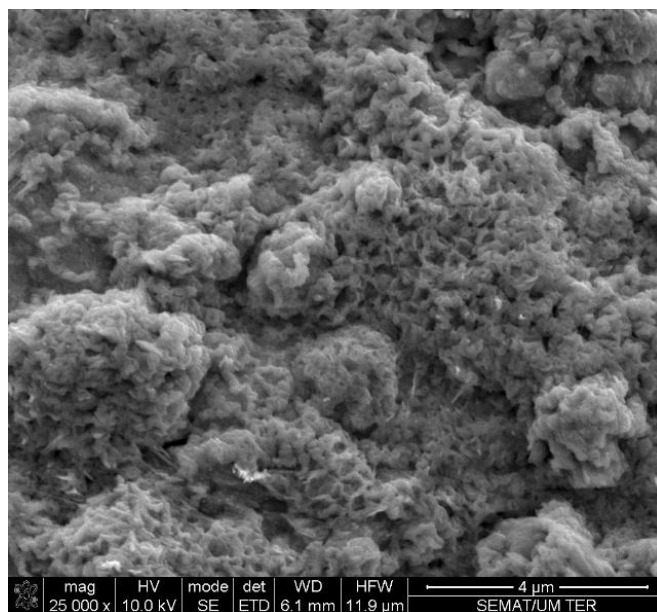


Figura 51: Imagem de SEM da superfície da amostra TERBTO1 com maior ampliação.

Verificou-se que o filme se encontrava levantado em alguns locais pelo que a adesão deste à amostra não é ainda a ideal. Morfologicamente, a superfície apresenta aspeto poroso formando agregados de BTO com diferentes escalas de tamanhos.

### 5.2.2. Difração de raios-X

A Figura 52 mostra os espectros de raios-X da TERBTO1 estando representados a vermelho os picos de BTO.

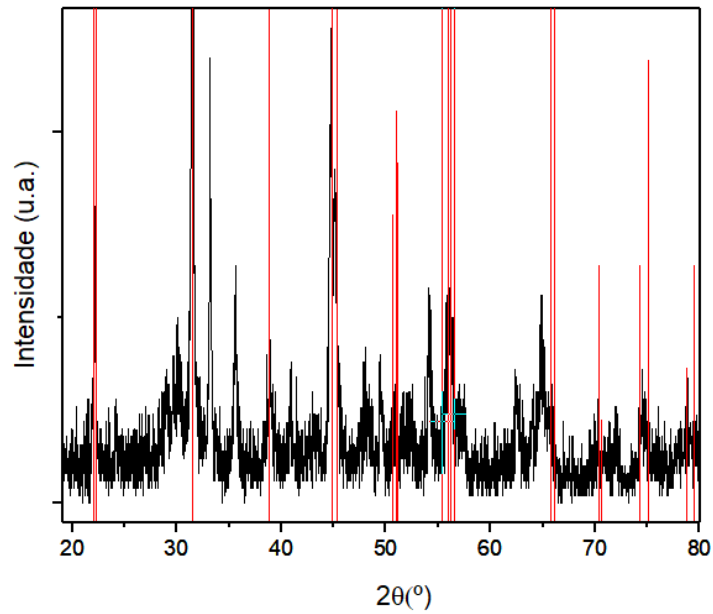


Figura 52: Espectro de raios-X da amostra TERBTO1. A vermelho são visíveis os picos de BTO.

Aos picos de BTO mais evidentes no espectro da amostra TERBTO1 foram ajustadas funções lorentzianas de forma a determinar os parâmetros de rede da célula tetragonal. A Figura 53 apresenta o ajuste ao pico (1 1 1).

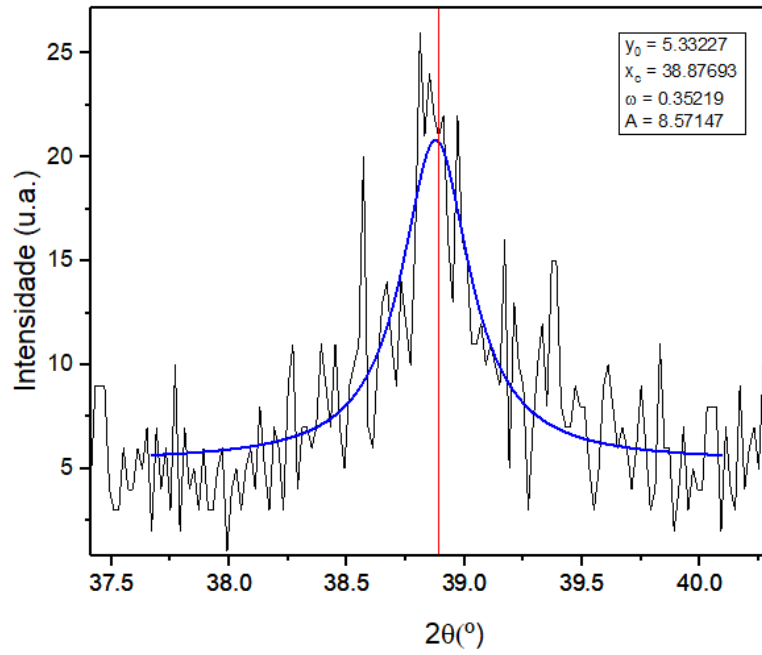


Figura 53: Ajuste de uma função Lorentz referente ao pico (1 1 1) da amostra TERBTO1.

A Figura 54 mostra dois picos unidos num só pelo que se teve isso em conta no ajuste, de forma a identificar separadamente os picos (0 0 1) e (1 0 0).

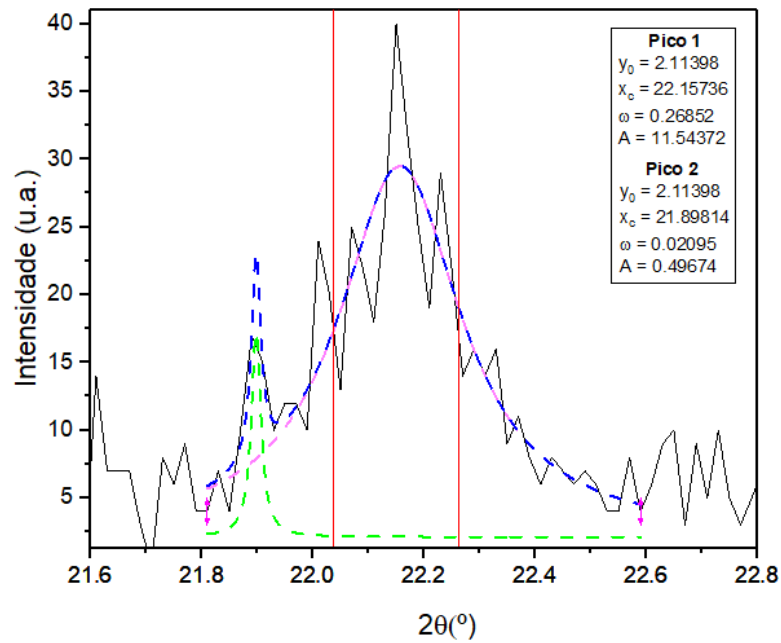


Figura 54: Ajuste de duas funções Lorentz referentes aos picos (0 0 1) e (1 0 0) da amostra TERBTO1.

Procedeu-se de igual forma para todos os picos de BTO visíveis, obtendo-se os valores de  $2\theta$  para cada um deles. Pela aplicação da equação de Bragg (55) resultaram para a célula tetragonal, os seguintes parâmetros de rede:

- $a = 4.00452\text{\AA}$
- $c = 4.02139\text{\AA}$

O parâmetro  $a$  apresenta um desvio relativo de 0,3% face ao valor tabelado de  $3,994\text{\AA}$  (contração) e o parâmetro  $b$  apresenta um desvio relativo de 1,7% comparado com o valor tabelado de  $4,038\text{\AA}$  (expansão).

Tendo em conta a posição,  $\theta$  e largura a meia altura,  $\omega$  dos picos do espectro de raios-X da amostra TERBTO1 presente na Figura 52, pela equação de Scherrer (56) calculou-se o tamanho de grão,  $D$  a partir do 1º pico. A Tabela 6 apresenta o tamanho de grão calculado para a referida amostra. O seu valor elevado, perto de 400nm, indica que o filme de BTO cresceu de forma relativamente ordenada.

Tabela 6: Tamanho de grão correspondente à amostra TERBTO1.

| Plano | $2\theta(^{\circ})$ | Tamanho de grão (nm) |
|-------|---------------------|----------------------|
| 001   | 21.90               | 386.2                |

### 5.2.3. Caracterização dielétrica

De forma a estudar eletricamente a amostra TERBTO1, mediu-se a sua capacidade desde a temperatura ambiente até aos  $200^{\circ}\text{C}$ . Mediu-se também na descida da temperatura até à temperatura ambiente. Estas medidas foram registadas para diferentes frequências, nomeadamente: 100Hz, 1000Hz, 10000Hz, 100000Hz, 1000000Hz.

A Figura 55 mostra a capacidade em função da temperatura e para diferentes frequências.

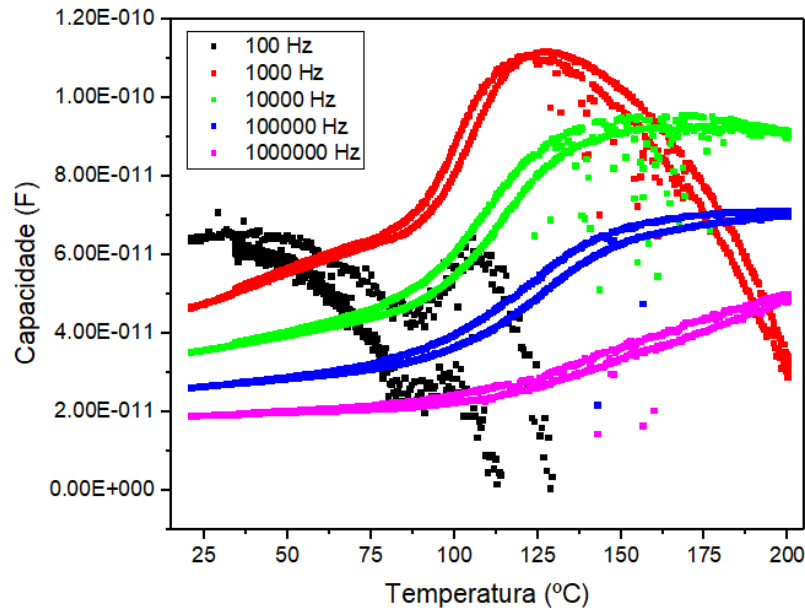


Figura 55: Capacidade em função da temperatura para a TERBTO1.

Para frequências dos 1000 aos 1000000 Hz, até aos 120°C, a capacidade aumenta até à transição de fase ferroelétrica, decrescendo posteriormente. Em comparação com um cristal macroscópico (Figura 13 do capítulo 2) a transição de fase é mais “arredondada”, o que é característico da presença de grãos manoscópicos, que constituem a amostra. A temperatura de Curie varia ligeiramente com a frequência, o que é indicativo da presença de heterogeneidades e defeitos no filme, como observado por SEM.

A partir das medidas da capacidade e  $\tan(\delta)$ , foi calculada a constante dielétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência, de acordo com as equações (33) e (34) do capítulo 4. A Figura 56 mostra a constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra TERBTO1 para temperaturas entre os 20 e os 200°C.

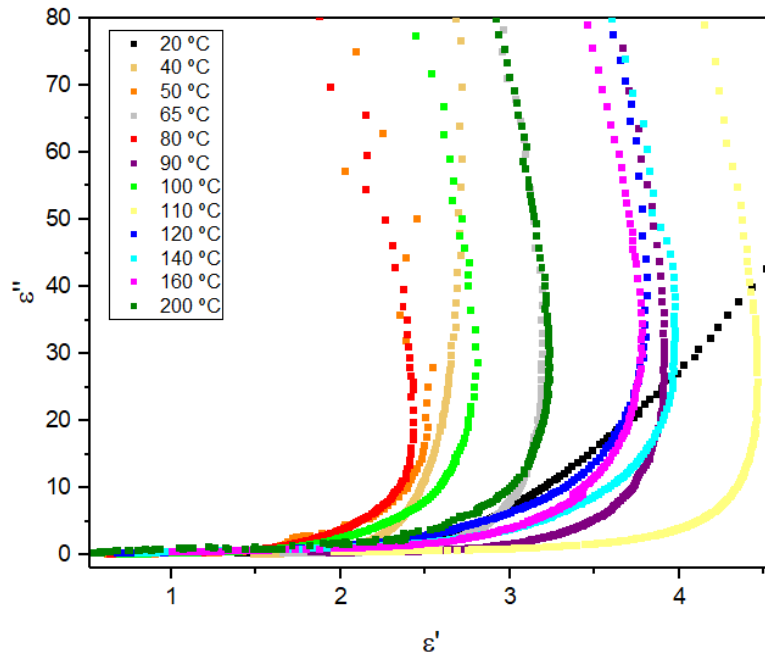


Figura 56: Constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra TERBTO1 para temperaturas entre os 20 e os 200°C.

Nestas amostras foi observado um aumento significativo das curvas de  $\epsilon''$  vs  $\epsilon'$  a baixas frequências que dominam o seu comportamento. Este aumento é indicativo da presença de um termo de condutividade alto, originado pelas heterogeneidades e defeitos referidos antes. Para as várias curvas referentes a diferentes temperaturas, foram feitos ajustes lineares no gráfico do logaritmo de  $\epsilon''$  em função do logaritmo da frequência, em acordo com a equação (37), do capítulo 2, referente à contribuição da condutividade para a permitividade elétrica, de forma a encontrar a interseção com o eixo dos xx e posteriormente calcular a condutividade para cada temperatura. A Figura 57 mostra o ajuste linear para a amostra a 20°C.



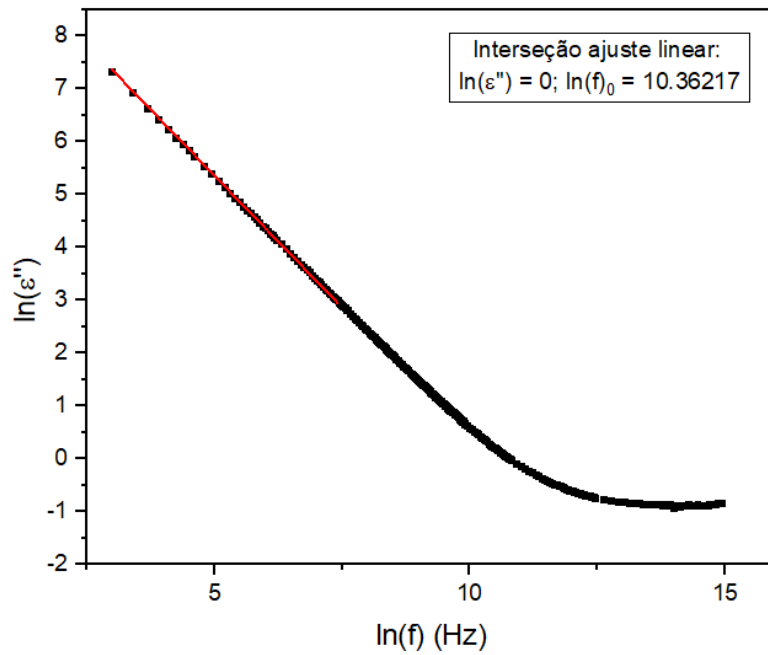


Figura 57: Logaritmo de  $\epsilon''$  em função do logaritmo da frequência e ajuste linear do mesmo para a amostra TERBTO1 A 20 °C.

Procedeu-se de igual modo para as restantes temperaturas tendo-se obtido os resultados apresentados no gráfico da Figura 58.

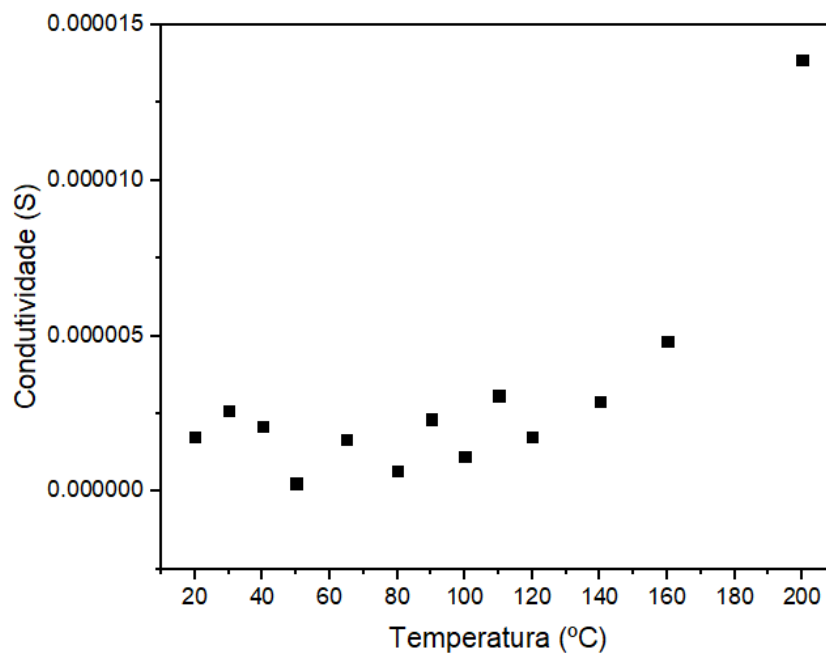


Figura 58: Condutividade em função da temperatura.

A condutividade tem um máximo a cerca de 30°C, consistente com a transição estrutural do BTO de ortorrômbico para tetragonal em filmes, subindo posteriormente de forma lenta até aos 140°C. A partir deste valor de temperatura, ela sobe significativamente, consistente com a transição para a fase paraelétrica do BTO.

### 5.3. Amostras de bicamada de $\text{LiNbO}_3$ sobre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Nesta secção serão discutidas e caracterizadas as bicamadas ferroelétricas/ferromagnéticas constituídas por  $\text{LiNbO}_3$  (LNO) e ferrite de cobalto (CFO). Primeiramente depositou-se uma camada de CFO num substrato de silício e platina. De seguida depositou-se uma camada de LNO. As deposições foram realizadas as 650°C e com uma energia do pulso laser de 350mJ. A deposição de CFO decorreu com uma pressão na câmara de 0,1mbar, a uma frequência de 10Hz por pulso e com uma distância de 5cm entre o alvo e o substrato. Para depositar LNO utilizou-se uma pressão de 1mbar, a uma frequência de 6Hz por pulso e com uma distância de 3cm entre o alvo e o substrato. No LNO foi necessária uma pressão de deposição mais alta, para manter a relação de um Li para cada Nb e, assim, garantir a estequiometria dos filmes. Nas diferentes amostras produzidas variou-se o tempo de deposição, tendo este variado entre 30 e 75 minutos para cada filme. As amostras produzidas nestas condições foram denominadas por SiPtCFOLNO.

A Tabela 7 mostra as condições de deposição das amostras produzidas, nomeadamente a temperatura do substrato, pressão e temperatura de deposição, energia e frequência do pulso laser e distância alvo-substrato.

Tabela 7: Condições de preparação das amostras SiPtCFOLNO.

| Amostra      | Substrato                        | Alvo | T <sub>substrato</sub><br>(°C) | P <sub>deposição</sub><br>(mbar) | t <sub>deposição</sub><br>(min) | E <sub>laser</sub><br>(mJ) | f <sub>laser</sub><br>(Hz) | d <sub>alvo-substrato</sub><br>(cm) |
|--------------|----------------------------------|------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| SiPtCFOLNO2  | SiPt                             | CFO  | 650                            | 0.1                              | 45                              | 350                        | 10                         | 5                                   |
|              |                                  | LNO  |                                | 1                                | 30                              |                            | 6                          | 3                                   |
| SiPtCFOLNO3  | SiPt                             | CFO  | 650                            | 0.1                              | 60                              | 350                        | 10                         | 5                                   |
|              |                                  | LNO  |                                | 1                                | 30                              |                            | 6                          | 3                                   |
| SiPtCFOLNO4  | SiPt                             | CFO  | 650                            | 0.1                              | 75                              | 350                        | 10                         | 5                                   |
|              |                                  | LNO  |                                | 1                                | 30                              |                            | 6                          | 3                                   |
| SiPtCFOLNO6  | SiPt                             | CFO  | 650                            | 0.1                              | 60                              | 350                        | 10                         | 5                                   |
|              |                                  | LNO  |                                | 1                                | 45                              |                            | 6                          | 3                                   |
| SiPtCFOLNO7  | SiPt                             | CFO  | 650                            | 0.1                              | 60                              | 350                        | 10                         | 5                                   |
|              |                                  | LNO  |                                | 1                                | 60                              |                            | 6                          | 3                                   |
| SiPtCFOLNO8  | SiPt                             | CFO  | 650                            | 0.1                              | 60                              | 350                        | 10                         | 5                                   |
|              |                                  | LNO  |                                | 1                                | 75                              |                            | 6                          | 3                                   |
| SiPtCFOLNO9  | Repetição da amostra SiPtCFOLNO8 |      |                                |                                  |                                 |                            |                            |                                     |
| SiPtCFOLNO10 | Repetição da amostra SiPtCFOLNO4 |      |                                |                                  |                                 |                            |                            |                                     |

### 5.3.1. Microscopia eletrônica de varrimento

As amostras SiPtCFOLNO2, SiPtCFOLNO4, SiPtCFOLNO6 e SiPtCFOLNO8 foram observadas em SEM de forma a estudar a sua espessura e morfologia. Em concordância, apresentam-se as análises EDS das respectivas amostras para caracterizar a sua composição.

#### 5.3.1.1. Espessura das bicamadas de LiNbO<sub>3</sub> sobre CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A Figura 59 mostra a secção lateral da amostra SiPtCFOLNO2 observada em SEM, sendo possível determinar a espessura das várias camadas.

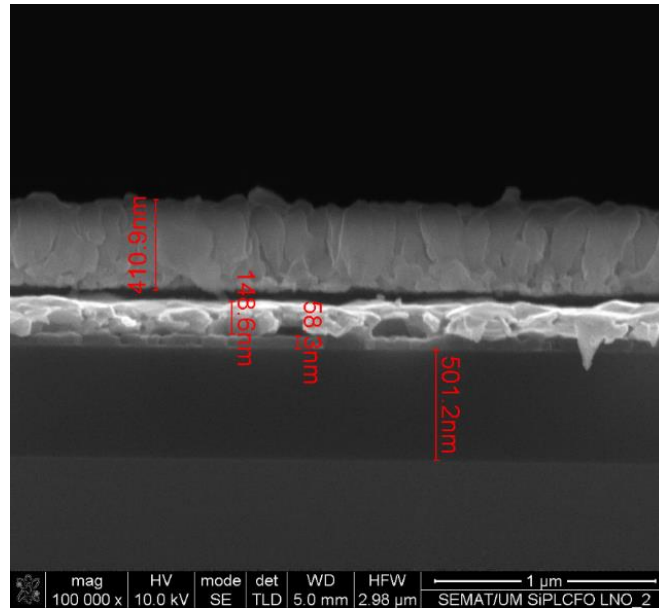


Figura 59: Imagem de SEM da lateral da amostra SiPtCFOLNO2.

A segunda camada a negro corresponde à camada de CFO, que descolou, saindo da amostra. Pela Figura 59, determinaram-se as seguintes espessuras para cada camada da amostra SiPtCFOLNO2, de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8: Espessura das camadas de CFO e LNO para a amostra SiPtCFOLNO2, determinadas em SEM.

| Camada | Espessura (nm) |
|--------|----------------|
| LNO    | 410.9          |
| CFO    | 52.3           |

A Figura 60 apresenta a análise EDS da amostra SiPtCFOLNO2.

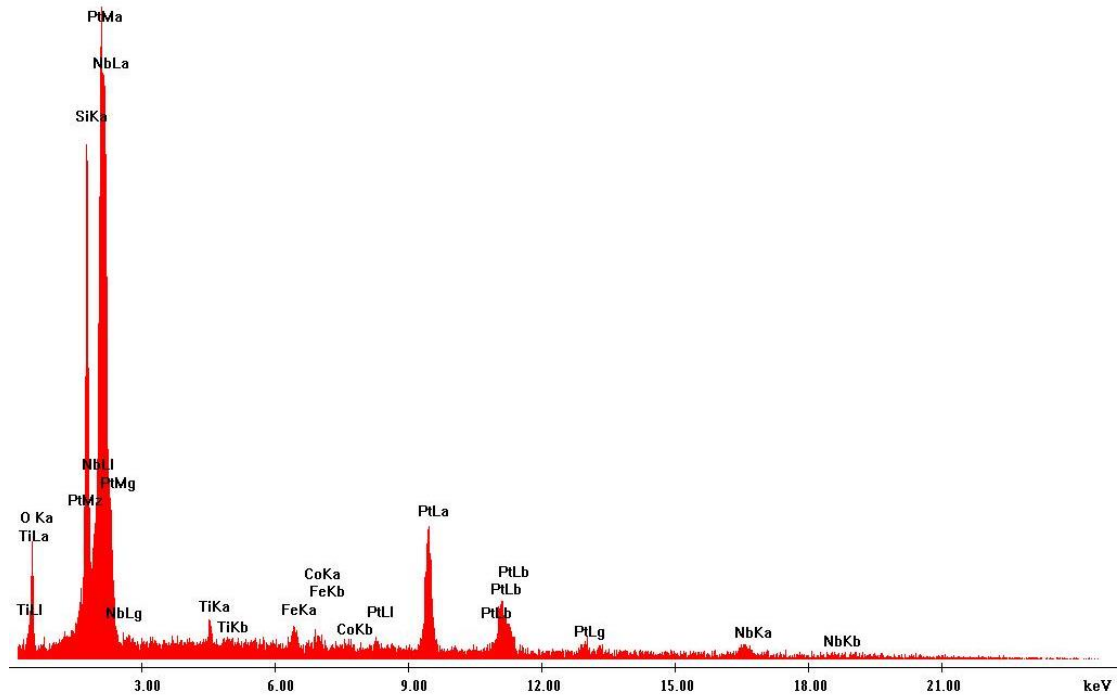


Figura 60: Análise EDS da amostra SiPtCFOLNO2.

Da Figura 60 observa-se a presença dos elementos químicos esperados para a amostra, não apresentando impurezas inseridas nela.

A Figura 61 mostra a secção lateral da amostra SiPtCFOLNO4 observada em SEM, sendo possível determinar a espessura das várias camadas. A Figura 62 apresenta a respetiva análise EDS, para a sua composição.

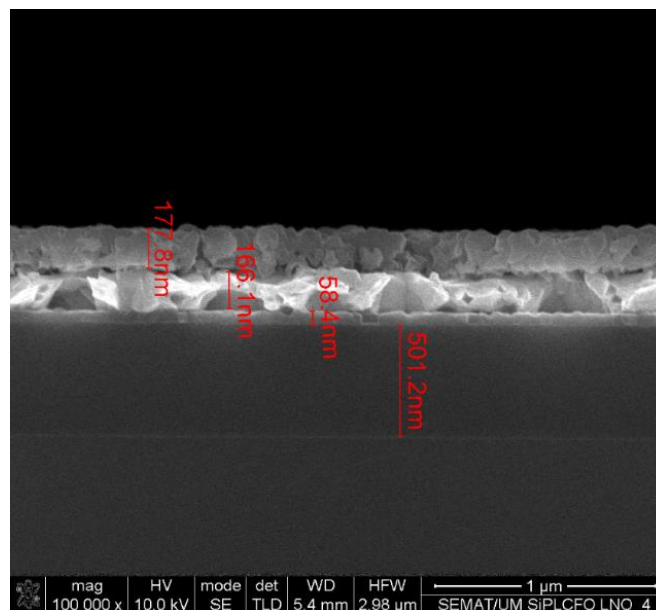


Figura 61: Imagem de SEM da lateral da amostra SiPtCFOLNO4.

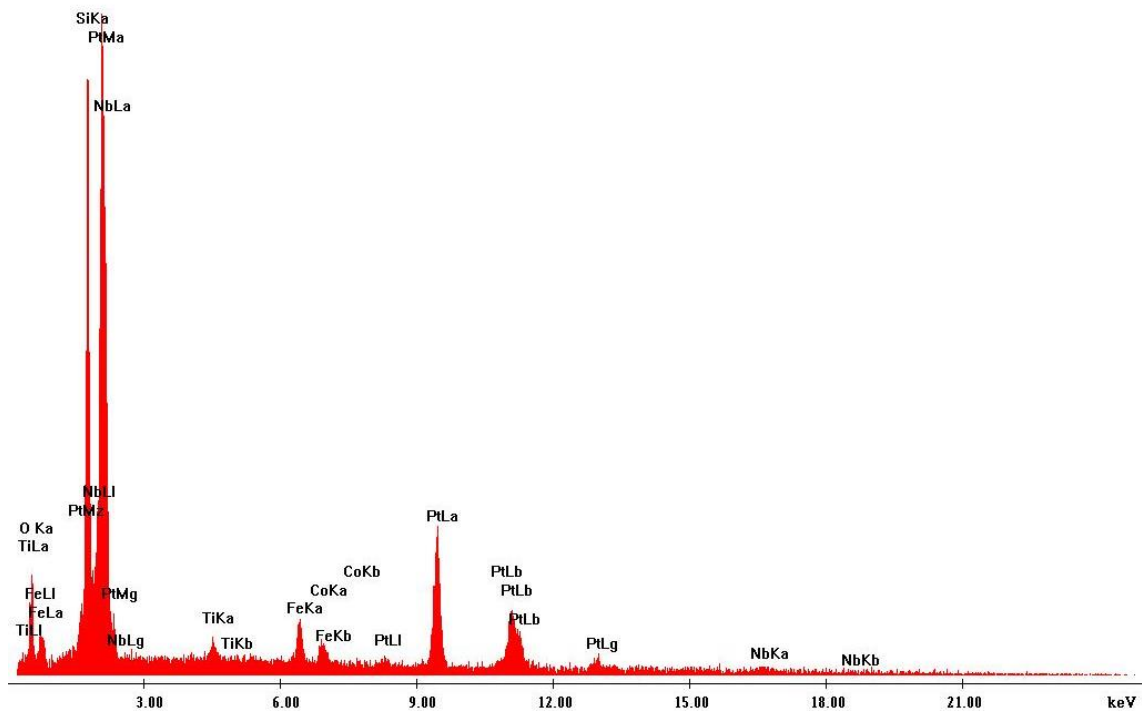


Figura 62: Análise EDS da amostra SiPtCFOLNO4.

Da Figura 62 observa-se a presença dos elementos químicos esperados para o  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que compõem a amostra, não apresentando impurezas inseridas nela.

A Figura 63 mostra a secção lateral da amostra SiPtCFOLNO6 observada em SEM, sendo possível determinar a espessura das várias camadas. A Figura 64 apresenta a respetiva análise EDS da composição.

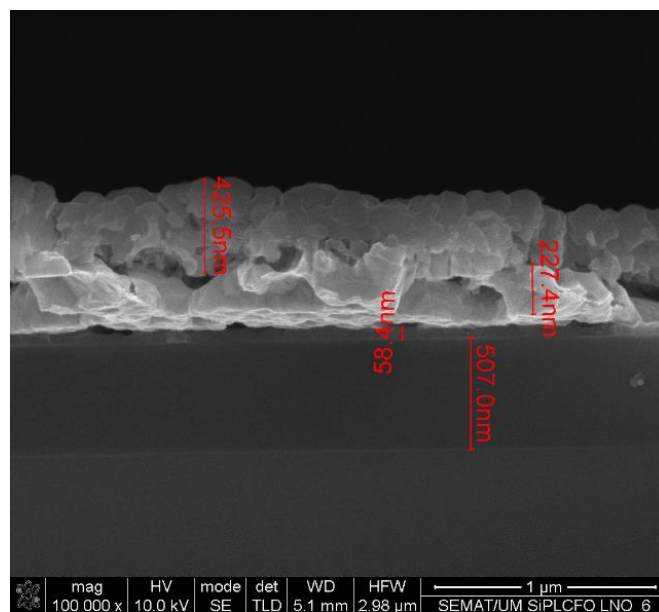


Figura 63: Imagem de SEM da lateral da amostra SiPtCFOLNO6.

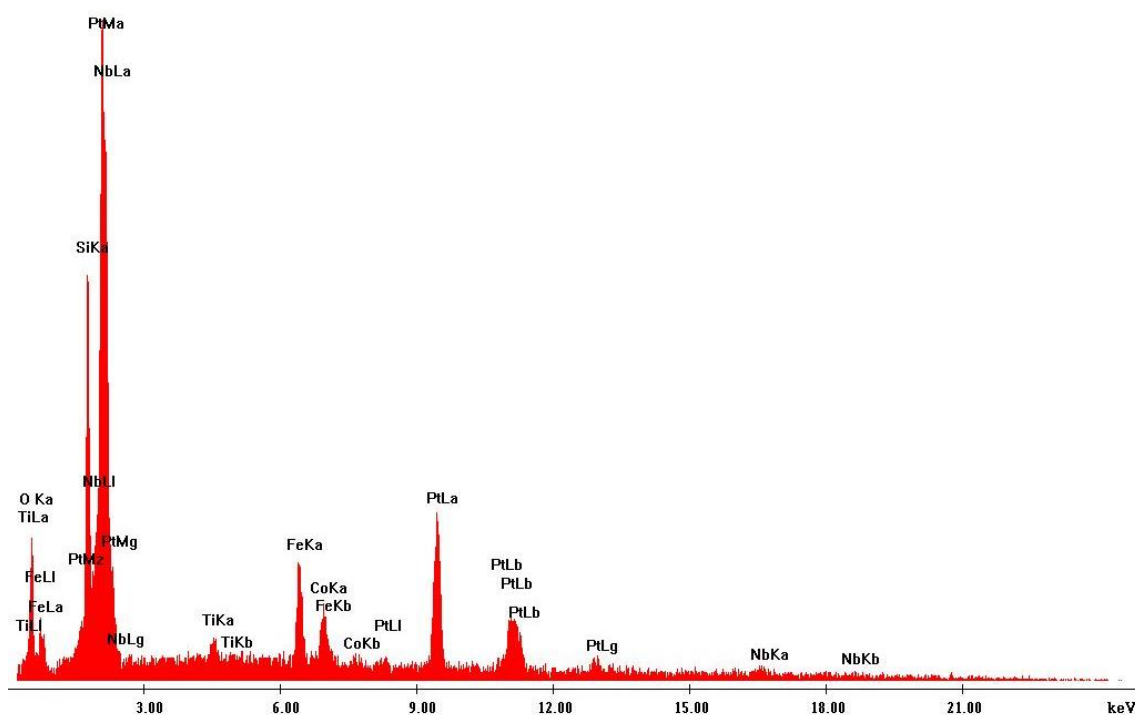


Figura 64: Análise EDS da amostra SiPtCFOLNO6.

Na Figura 64, observa-se a presença dos elementos químicos esperados para a amostra, não apresentando impurezas inseridas neles.

A Figura 65 mostra a secção lateral da amostra SiPtCFOLNO8 observada em SEM, sendo possível determinar a espessura das várias camadas. A Figura 66 apresenta a respetiva análise EDS.

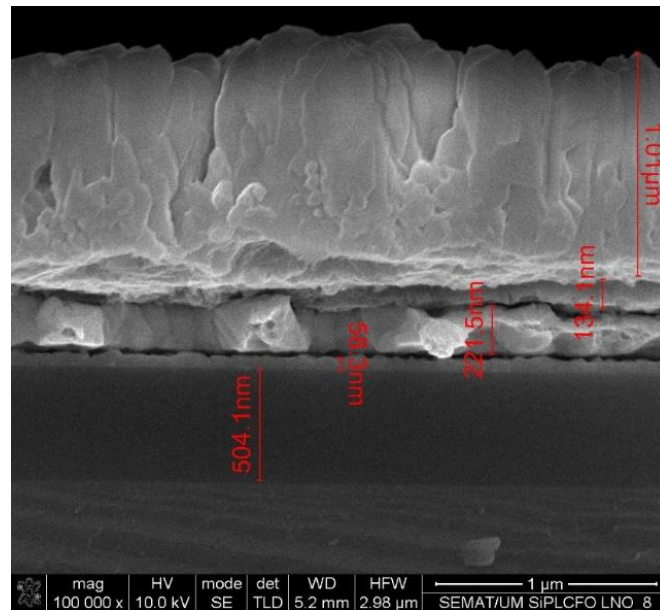


Figura 65: Imagem de SEM da lateral da amostra SiPtCFOLNO8.

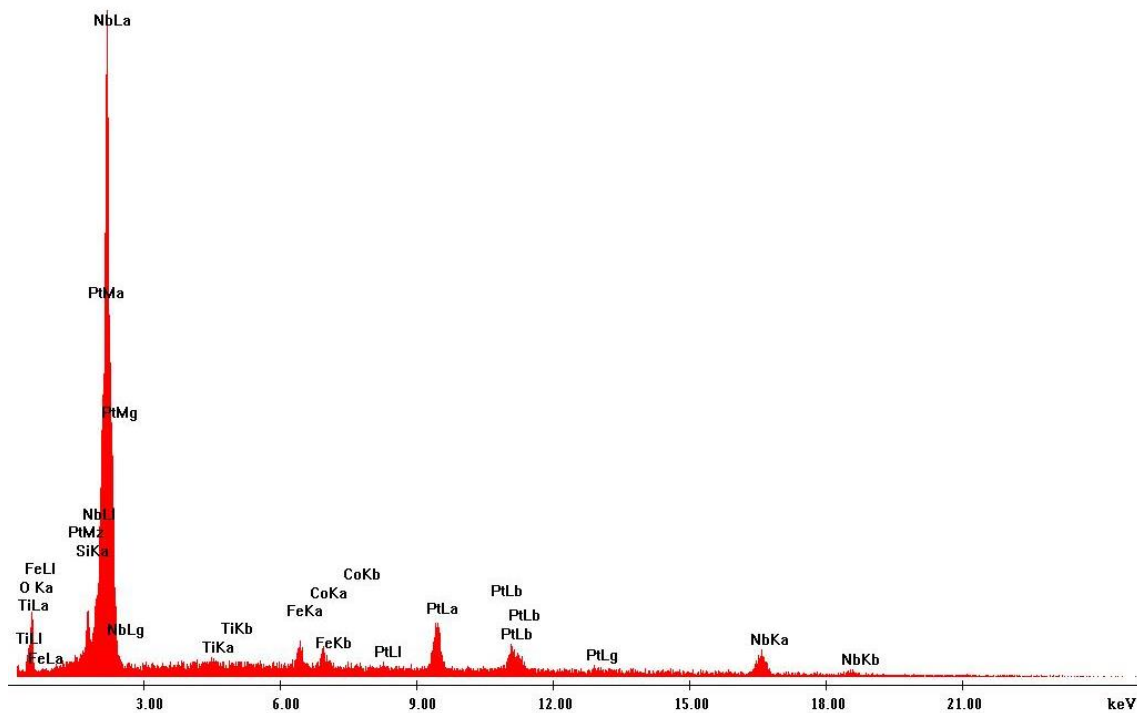


Figura 66: Análise EDS da amostra SiPtCFOLNO8.



Na Figura 66, observa-se a presença dos elementos químicos esperados para a amostra, não apresentando impurezas inseridas nela. O aumento de Nb é compatível com a maior espessura da camada de  $\text{LiNbO}_3$  nesta bicamada.

Pelos resultados das espessuras das amostras SiPtCFOLNO2, SiPtCFOLNO4, SiPtCFOLNO6 e SiPtCFOLNO8, calculou-se as taxas de deposição das duas camadas:

- Taxa de deposição CFO = 2.03 nm/min
- Taxa de deposição LNO = 12.54 nm/min

A espessura das restantes amostras foi estimada baseado na taxa de deposição calculada anteriormente. O conjunto dos resultados obtidos para as espessuras encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Espessura das amostras de SiPtCFOLNO.

| Amostra      | $t_{\text{dep CFO}}$ | $d_{\text{CFO}}$ (nm) | $t_{\text{dep LNO}}$ | $d_{\text{LNO}}$ (nm) | $d_{\text{Total}}$ (nm) |
|--------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| SiPtCFOLNO2  | 45                   | 52                    | 30                   | 410                   | 470                     |
| SiPtCFOLNO3  | 60                   | 122                   | 30                   | 376                   | 559                     |
| SiPtCFOLNO4  | 75                   | 166                   | 30                   | 178                   | 344                     |
| SiPtCFOLNO6  | 60                   | 116                   | 45                   | 426                   | 542                     |
| SiPtCFOLNO7  | 60                   | 122                   | 60                   | 752                   | 559                     |
| SiPtCFOLNO8  | 60                   | 134                   | 75                   | 1010                  | 1144                    |
| SiPtCFOLNO9  | 60                   | 122                   | 75                   | 941                   | 559                     |
| SiPtCFOLNO10 | 75                   | 152                   | 30                   | 376                   | 559                     |

#### 5.3.1.2. Morfologia das bicamadas de $\text{LiNbO}_3$ sobre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Observou-se a superfície das amostras SiPtCFOLNO2, SiPtCFOLNO6 e SiPtCFOLNO8 de forma a analisar a morfologia da superfície do filme.

A Figura 67 mostra a superfície da amostra SiPtCFOLNO2, em que os grãos visíveis dizem respeito à camada de topo de LNO, que, neste caso, teve um tempo de deposição de 30 minutos.

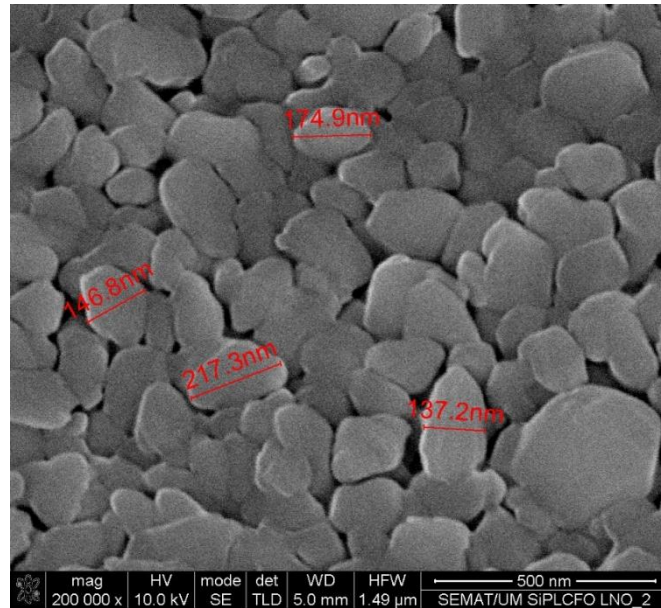


Figura 67: Imagem de SEM da superfície da amostra SiPtCFOLNO2.

A Figura 68 mostra os grãos de LNO presentes na superfície da amostra SiPtCFOLNO6, que neste caso teve um tempo de deposição de 45 minutos.

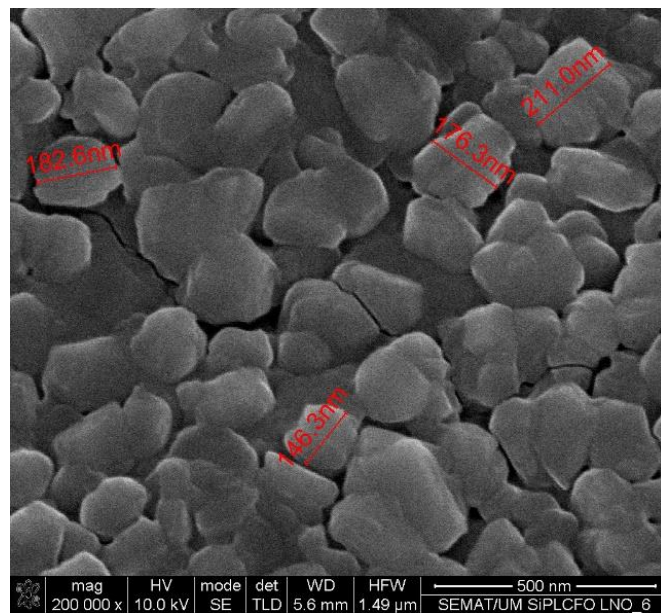


Figura 68: Imagem de SEM da superfície da amostra SiPtCFOLNO6.

A Figura 69 mostra os grãos de LNO presentes na superfície da amostra SiPtCFOLNO6, que neste caso teve um tempo de deposição de 70 minutos.

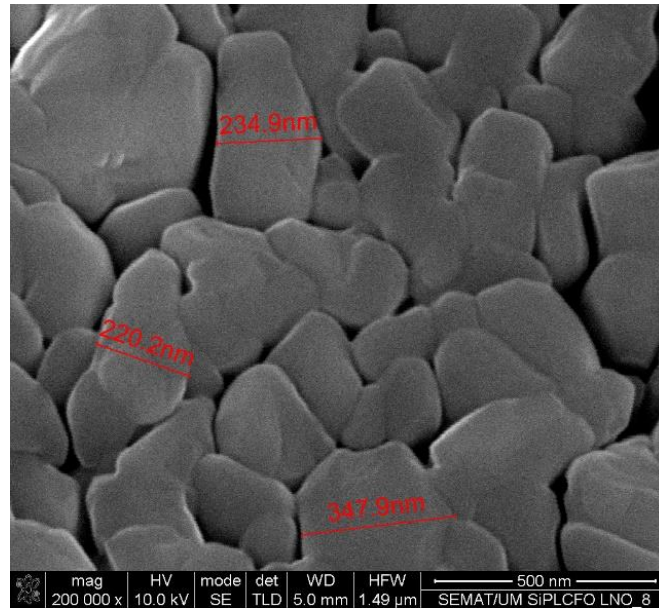


Figura 69: Imagem de SEM da superfície da amostra 8.

O tamanho de grão médio aumentou com o aumento do tempo de deposição, entre cerca de 170nm para a deposição de 30min e 260nm para a de 70min. Esta variação é originada pela exposição durante mais tempo às temperaturas altas de preparação nas amostras de deposição mais longas, que, em consequência, originaram a coalescência e crescimento dos grãos nos filmes.

### 5.3.2. Difração de raios-X

A Figura 70 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de SiPtCFOLNO, estando representados a azul os picos do CFO e a vermelho os picos de LNO.

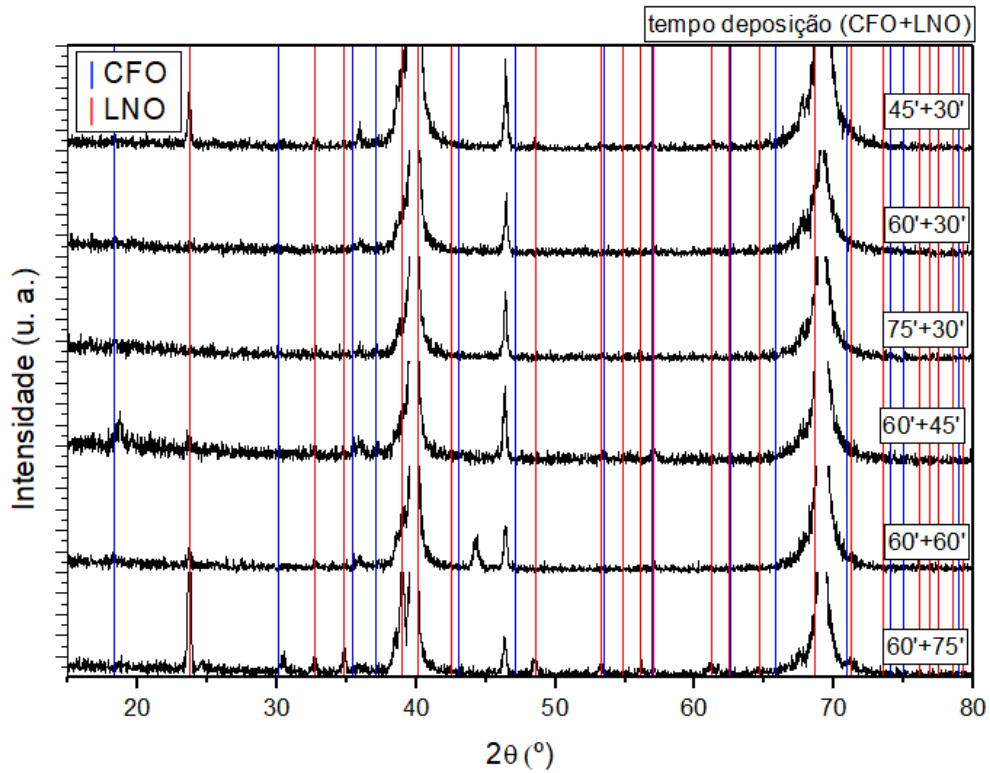


Figura 70: Difratoograma de raios-X das amostras de SiPtCFOLNO com diferentes tempos de deposição.

Analisada a posição dos picos de LNO, determinou-se que estes correspondiam a uma estrutura romboédrica e ao grupo espacial  $R3c$  (161).

A cada pico de LNO visível no difratograma da amostra SiPtCFOLNO2 foram ajustadas funções lorentzianas de forma a determinar os parâmetros de rede da célula. A Figura 71 apresenta o ajuste ao pico (0 1 2) de LNO.

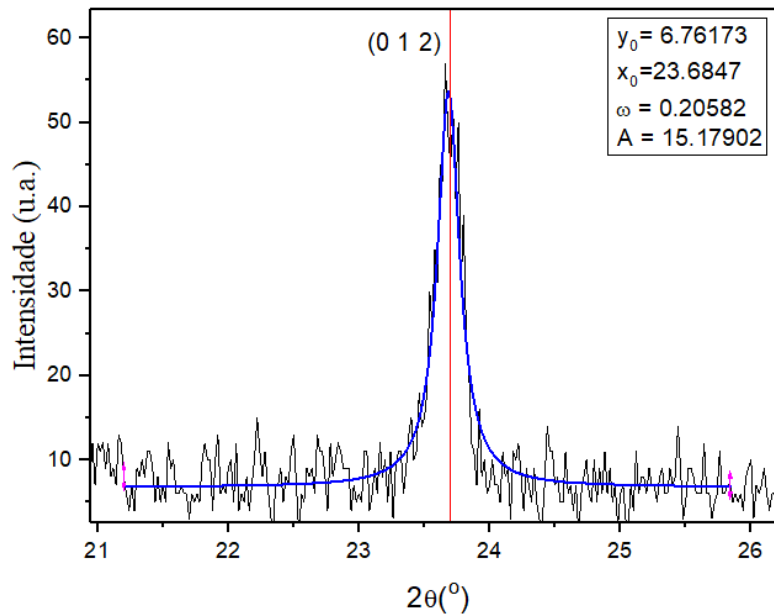


Figura 71: Ajuste de uma função Lorentz referente ao pico de LNO (0 1 2) da amostra SiPtCFOLNO2.

O processo anterior foi repetido para os picos mais evidentes de LNO da amostra SiPtCFONO2, obtendo-se os valores de  $2\theta$  para cada um deles. Pela aplicação da equação de Bragg (55) resultaram para a célula hexagonal equivalente à estrutura romboédrica do LNO, os seguintes parâmetros de rede:

- $a = 4.2773\text{\AA}$
- $c = 13.861\text{\AA}$

Para o parâmetro de rede  $a$  obteve-se um uma diferença relativa de 16,9% (contração) face ao valor tabelado,  $a = 5.1494\text{\AA}$ . Relativamente ao parâmetro  $c$ , o valor obtido apresenta uma diferença relativa de 0,1% (expansão) face ao valor tabelado,  $c = 13.862\text{\AA}$ . Estas diferenças em relação à referência têm origem nas tensões mecânicas induzidas pela camada de CFO, que tem parâmetros de rede diferentes, sobre o filme de LNO.

De igual modo, analisou-se a posição dos picos de CFO para a amostra SiPtCFONO6 representado na Figura 70 ( $60'+45'$ ). Identificou-se a estrutura como cúbica e pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$  (227). Ajustaram-se funções lorentzianas a estes picos de forma a determinar os parâmetros de rede da célula:

- $a = 8.2688\text{\AA}$

O valor determinado apresenta uma diferença relativa de 1,5% (contração) face ao valor tabelado,  $a = 8.3919\text{\AA}$  resultante da interação mecânica, tanto com o substrato como com a camada de LNO que se encontra depositada em cima dele.

### 5.3.3. Caracterização dielétrica

De forma a estudar eletricamente as amostras de SiPtCFOLNO, mediu-se a sua capacidade desde a temperatura ambiente até aos 200°C e desta à temperatura ambiente. Registaram-se os resultados para diferentes frequências, nomeadamente: 100Hz, 1000Hz, 10000Hz, 100000Hz, 1000000Hz.

Como exemplo, mostra-se a amostra SiPtCFOLNO6 caracterizada por uma camada de CFO de 116.0nm e de LNO 425.5nm. A Figura 72 mostra a permitividade elétrica real em função da temperatura, para as frequências de 100, 1000 e 10000Hz.

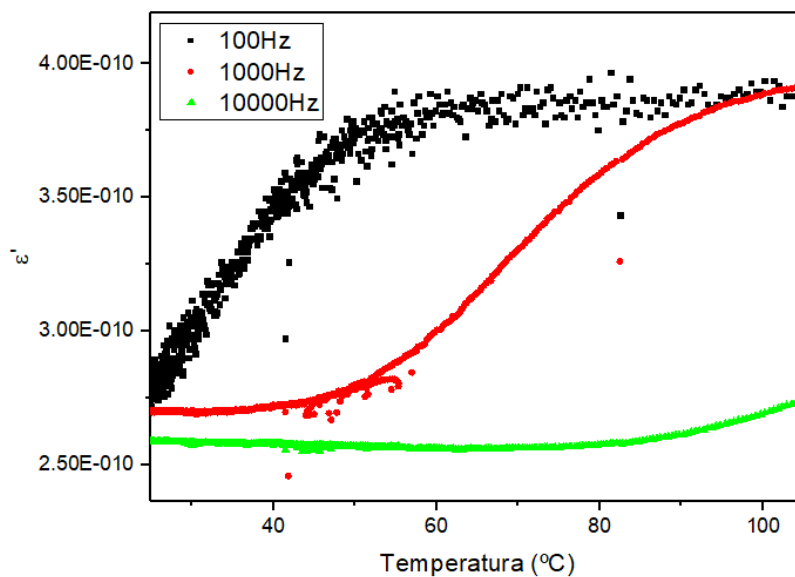


Figura 72: Permitividade real em função da temperatura, para frequências de 100, 1000 e 10000Hz.

A Figura 73 apresenta a permitividade elétrica imaginária em função da temperatura, para as frequências de 100, 1000 e 10000Hz.

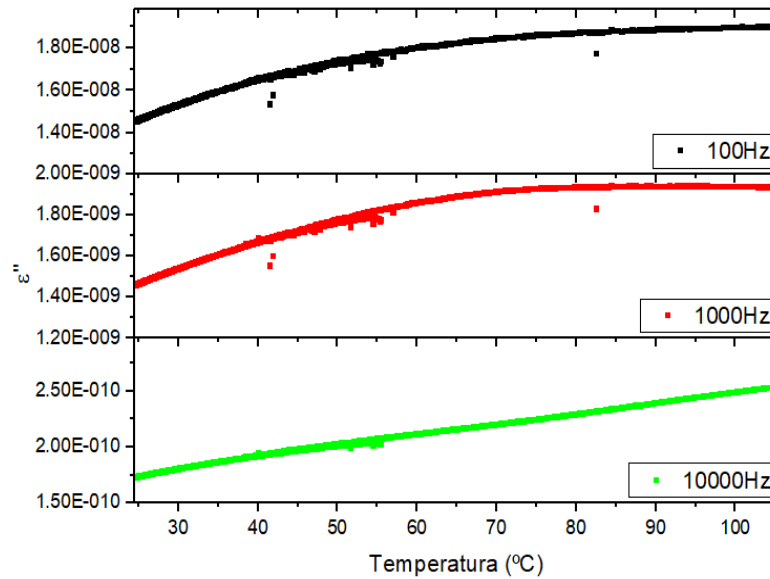


Figura 73: Permittividade elétrica imaginária em função da temperatura, para amostra SiPtCFOLNO6.

A permitividade elétrica real e imaginária aumentam com o aumento da temperatura, uma vez que há mais energia disponível para que as cargas se possam mover localmente e seguir o campo elétrico alternado aplicado.

Mediu-se ainda as constantes dielétricas real e imaginária em função da frequência, para temperaturas entre os 19.5 e os 145°C. A Figura 74 mostra a constante dielétrica real em função da frequência para as temperaturas referidas.

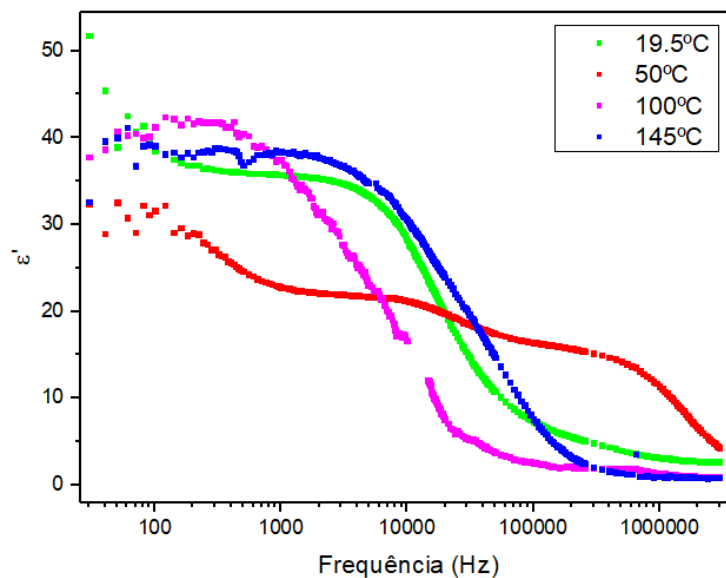


Figura 74: Constante dielétrica real em função da frequência para as temperaturas 19.5, 50, 100 e 145°C, para amostra SiPtCFOLNO6.

A Figura 75 mostra a constante dielétrica imaginária em função da frequência para as mesmas temperaturas.

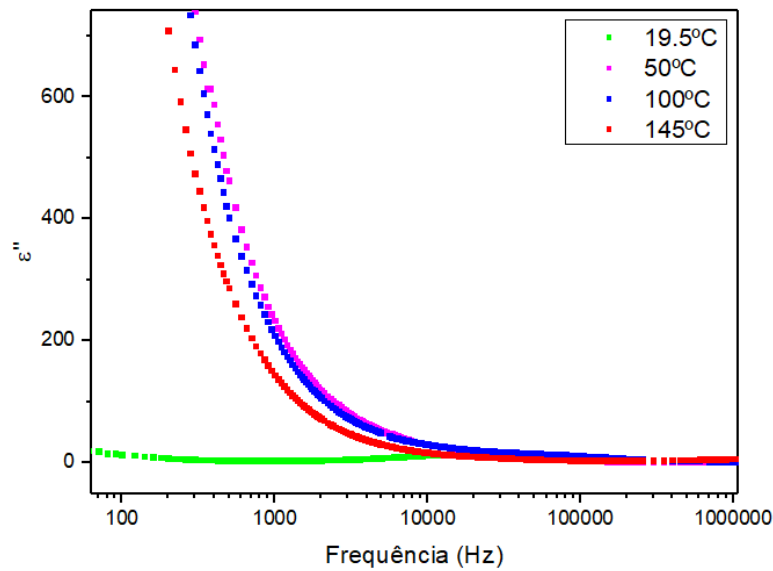


Figura 75: Constante dielétrica imaginária em função da frequência para as temperaturas 19.5, 50, 100 e 145°C, para amostra SiPtCFOLNO6.

Utilizando os dados das Figura 74 e Figura 75, construiu-se um o diagrama de Cole-Cole, onde se representa a constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real para a amostra SiPtCFOLNO6, para temperaturas entre os 19.5 e os 145°C, como mostra a Figura 76.

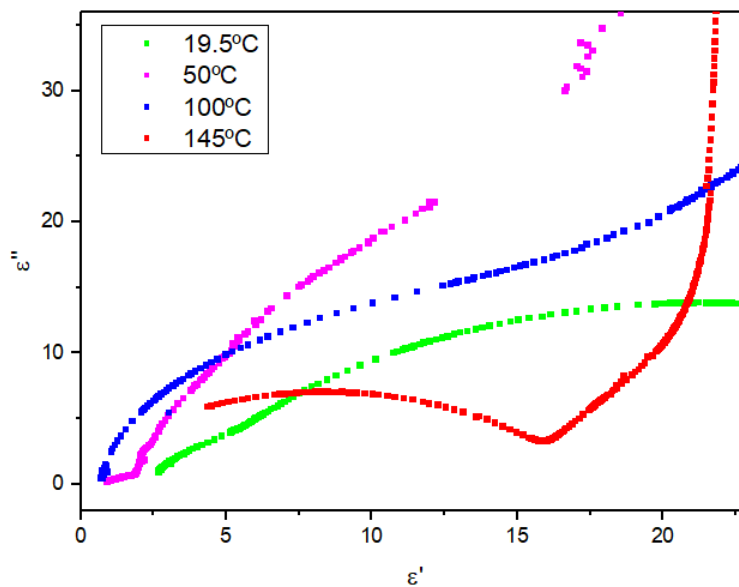




Figura 76: Constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real, para temperaturas de 19.5, 50, 100 e 145°C, para amostra SiPtCFOLNO6.

De forma a quantificar a variação da permissividade elétrica, a cada curva presente na Figura 76 foi ajustada uma função descrita pela equação Hamvriak-Negami, incluindo um termo condutivo (equações (46) e (47) do capítulo 2), como serve de exemplo a Figura 77 para a amostra a 50°C.

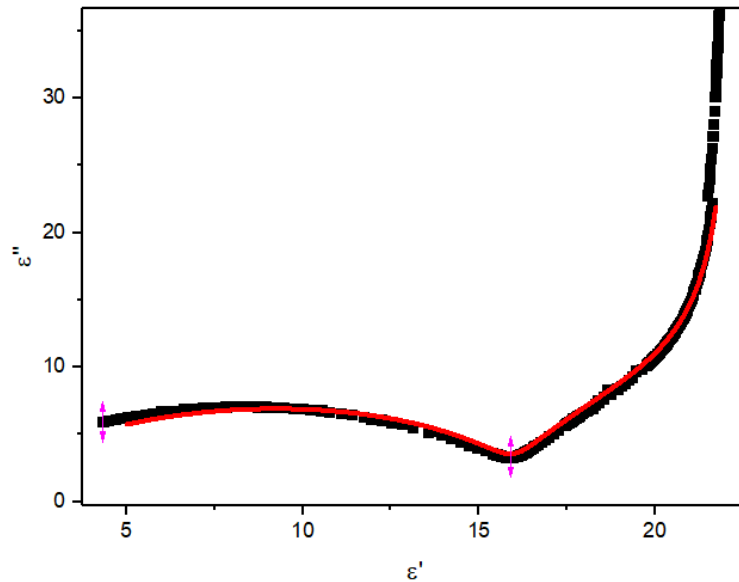


Figura 77: Ajuste Hamvriak-Negami da constante dielétrica imaginária em função da constante dielétrica real, para a amostra SiPtCFOLNO6 a 50°C.

O processo descrito anteriormente foi repetido para as temperaturas 19.5, 50, 100 e 145°C, tendo-se determinado os parâmetros da equação do modelo Hamvriak-Negami (duas relaxações), incluindo o termo de condutividade para a amostra SiPtCFOLNO6, de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros obtidos utilizando os ajustes do modelo de Hamvriak-Negami para a amostra SiPtCFOLNO6.

| Parâmetros dos ajustes | T = 19.9°C | T = 50°C | T = 100°C | T = 145°C |
|------------------------|------------|----------|-----------|-----------|
| $\gamma_1$             | 0.72       | 0.70     | 0.84      | 0.88      |
| $\gamma_2$             | 0.99       | 0.89     | 0.92      | 1.03      |
| $\beta_1$              | 0.99       | 1.00     | 0.86      | 1.00      |
| $\beta_2$              | 0.96       | 0.97     | 0.92      | 1.00      |
| $\tau_1$               | 1.1E-05    | 1.5E-07  | 4.8E-05   | 3.2E-06   |
| $\tau_2$               | 0.0043     | 7.2E-06  | 1.4E-05   | 1.7E-05   |
| $\Delta\epsilon_1$     | 32.9       | 15.7     | 26.0      | 23.9      |
| $\Delta\epsilon_2$     | 23.25      | 6.58     | 15.00     | 13.24     |
| $\sigma$               | 2849       | 8.76E+05 | 1.20E+06  | 7.26E+05  |
| $\epsilon_\infty$      | 1.32       | 0.05     | 0.70      | 0.46      |
| s                      | 1.0        | 1.0      | 1.0       | 0.9       |

De igual modo, estudaram-se as amostras SiPtCFOLNO9 e SiPtCFOLNO10, tendo-se determinado os parâmetros da equação do modelo Hamvriak-Negami, de acordo com a Tabela 11 e a Tabela 12, respetivamente.

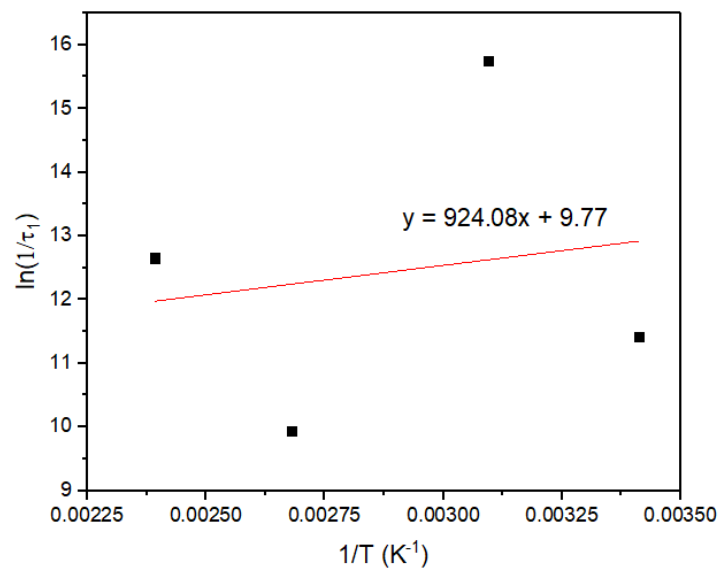
Tabela 11: Parâmetros obtidos utilizando os ajustes do modelo de Hamvriak-Negami para a amostra SiPtCFOLNO9.

| Parâmetros dos ajustes | T = 20.6°C | T = 50°C | T = 100°C | T = 145°C |
|------------------------|------------|----------|-----------|-----------|
| $\gamma_1$             | 1.68       | 1.07     | 1.05E-06  | 1.01      |
| $\gamma_2$             | -          | -        | 1.10      | 1.04      |
| $\beta_1$              | 0.27       | 0.75     | 0.60      | 0.89      |
| $\beta_2$              | -          | -        | 0.41      | 0.74      |
| $\tau_1$               | 7.03E-05   | 9.00E-07 | 1.05E-06  | 5.29E-07  |
| $\tau_2$               | -          | -        | 2.00E-05  | 9.10E-04  |
| $\Delta\epsilon_1$     | 10.00      | 0.75     | 15.00     | 15.08     |
| $\Delta\epsilon_2$     | -          | -        | 2.50      | 18.72     |
| $\sigma$               | 1.00E+03   | -        | 1.00E+03  | 5.11E+03  |
| $\epsilon_\infty$      | 8.00       | 11.50    | 0.50      | 1.12      |
| s                      | 1.00       | -        | 1.00      | 1.00      |

Tabela 12: Parâmetros obtidos utilizando os ajustes do modelo de Hamvriak-Negami para a amostra SiPtCFOLNO10.

| Parâmetros dos ajustes | T = 20.2°C | T = 50°C | T = 100°C | T = 145°C |
|------------------------|------------|----------|-----------|-----------|
| $\gamma_1$             | 1.07       | 0.93     | 0.91      | 0.98      |
| $\gamma_2$             | 0.50       | 1.00     | 0.30      | 0.75      |
| $\beta_1$              | 0.95       | 0.98     | 0.88      | 0.97      |
| $\beta_2$              | 1.00       | 1.00     | 1.00      | 1.00      |
| $\tau_1$               | 2.50E-07   | 1.49E-06 | 7.64E-07  | 1.82E-07  |
| $\tau_2$               | 3.33E-04   | 1.00E-02 | 8.00E-05  | 3.22E-02  |
| $\Delta\epsilon_1$     | 1.60       | 8.59     | 8.8       | 10.94     |
| $\Delta\epsilon_2$     | 2.07       | 25.00    | 4.50      | 292.41    |
| $\sigma$               | 5.93E+02   | -        | 1.50E+03  | 3617.74   |
| $\epsilon_\infty$      | 6.78       | 3.5      | 3.3       | 2.21682   |
| s                      | 1.00       | -        | 0.90      | 1.00      |

De forma a estudar as energias de ativação do filme é necessário estudar a variação dos tempos de relaxação com a temperatura. De acordo com as equações (49) e (50), do capítulo 2, o declive da relação linear entre o logaritmo de  $\tau$  e o inverso da temperatura, permitirá obter as energias de ativação. Assim, a Figura 78 apresenta o logaritmo de  $1/\tau_1$  em função do inverso da temperatura e a respetiva regressão linear para a amostra SiPtCFOLNO6.


 Figura 78: Logaritmo de  $1/\tau_1$  em função do inverso da temperatura e respetivo ajuste linear, para amostra SiPtCFOLNO6.

Tendo em conta o declive determinado na regressão da Figura 78, referente à primeira relaxação, embora a incerteza no ajuste seja alta, obteve-se uma energia de ativação,  $E_{a1}$  de 0.08eV, para a amostra SiPtCFOLNO6.

Ocorrendo a frequências baixas, ela é relativa à difusão (“hopping”) de polarões no  $\text{LiNbO}_3$ , em sítios de  $\text{Nb}^{4+}$  [53]. Estas transições de polarões entre sítios envolvem tempos longos e, como tal, têm resposta significativa a frequências baixas.

A Figura 79 apresenta o logaritmo de  $1/\tau_2$  em função do inverso da temperatura e a respetiva regressão linear para a segunda relaxação, a frequências maiores, para a amostra SiPtCFOLNO10.

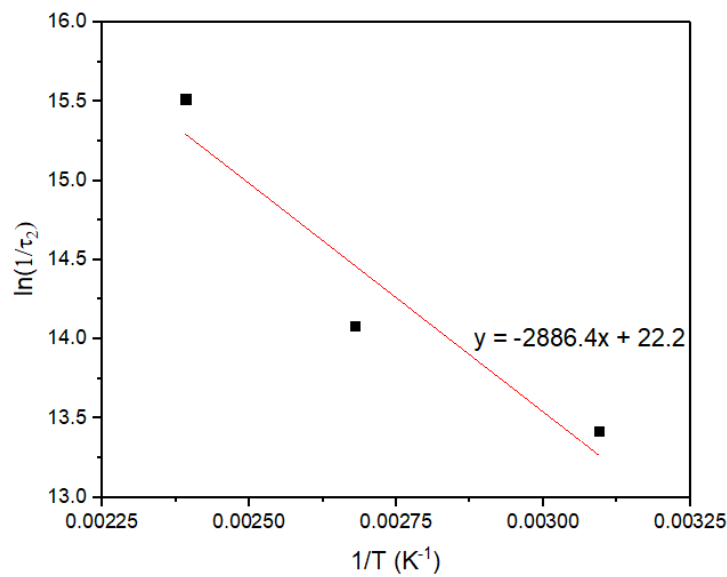


Figura 79: Logaritmo de  $1/\tau_2$  em função do inverso da temperatura e respetivo ajuste linear, para amostra SiPtCFOLNO10.

Tendo em conta o declive determinado na regressão da Figura 79, referente à segunda relaxação, obteve-se uma energia de ativação,  $E_{a2}$  de 0.25eV para a amostra SiPtCFOLNO10.

Tabela 13 apresenta as energias de ativação das amostras SiPtCFOLNO6, SiPtCFOLNO9 e SiPtCFOLNO10.

Tabela 13: Energias de ativação para as amostras SiPtCFOLNO6, SiPtCFOLNO9 e SiPtCFOLNO10.

|   | Energias de ativação (eV) |              |
|---|---------------------------|--------------|
|   | 1ª relaxação              | 2ª relaxação |
| <b>SiPtCFOLNO6</b><br>(116nm <sub>CFO</sub> + 426nm <sub>LNO</sub> )      | 0.08                      | 0.39         |
| <b>SiPtCFOLNO9</b><br>(122nm <sub>CFO</sub> + 941nm <sub>LNO</sub> )      | -                         | 0.43         |
| <b>SiPtCFOLNO10</b><br>(152.3nm <sub>CFO</sub> + 376.2nm <sub>LNO</sub> ) | -                         | 0.25         |

O transporte elétrico numa ferrite, é feito por elétrons e lacunas localizados nos íons da rede cristalina, através da sobreposição das funções de onda de íons adjacentes. As distâncias entre íons nos sítios tetraédricos (A) e entre íons sítios octaédricos (B) do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , são tipicamente de 0.35nm e 0.3nm [53], levando a que a energia de ativação associada à difusão (“hopping”) de elétrons e lacunas entre os sítios tetraédricos seja maior do que entre os sítios octaédricos [54]. Por este motivo, a temperaturas baixas a condutividade é dominada pelo “hopping” entre os sítios octaédricos. No entanto, o aumento das vibrações da rede decorrentes de um aumento da temperatura, leva à existência de outro regime de condutividade originado pelo “hopping” entre íons localizados nos sítios tetraédricos. Ao regime de baixas temperaturas, são atribuídas energias de ativação da ordem 0.45eV. Para o regime de temperaturas mais altas, são atribuídas energias de ativação da ordem de 0.8eV [54]. Atendendo ao valor da energia de ativação próximo de 0.3-0.4eV aqui obtido, conclui-se que a condutividade do processo na ferrite é dominada pelo “hopping” de elétrons e lacunas entre os íons localizados nos sítios tetraédricos da rede de ferrite de cobalto.

A segunda relaxação em todas as amostras é atribuída ao mesmo processo, uma vez que, dentro da incerteza, ela corresponde à energia de ativação dos sítios tetraédricos do CFO. Relativamente à primeira relaxação, não foram colocados os ajustes das restantes amostras na Tabela 13, uma vez que a incerteza é excessiva. No entanto, nos ajustes efetuados, os valores oscilaram próximo do caso correspondente à amostra SiPtCFOLNO6. Como tal, o processo de “hopping” de polarões de  $\text{LiNbO}_3$ , referido anteriormente, será o mesmo para a primeira relaxação nestas amostras.



## 6. Conclusões

Ao longo deste capítulo serão apresentadas as principais conclusões obtidas ao longo deste trabalho e apontadas sugestões para trabalhos futuros.

Neste trabalho foram sintetizados sistemas multiferróicos, constituídas por filmes ferroelétricos preparados sobre substratos magnetostritivos (ferromagnéticos) e bicamadas de um ferroelétrico preparado sobre um filme ferromagnético.

Desenvolveram-se nanoestruturas multiferróicas de  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  (BCZT), depositado por ablação laser a baixas temperaturas (400°C), seguido de recozimento laser. Estudaram-se vários perfis de deposição e recozimento e analisou-se a estrutura do sistema por difração de raios-X. Relativamente à influência da energia por pulso laser, determinou-se que valores 350mJ são suficientes para cristalizar as amostras, mesmo que estas sejam originalmente mais desordenadas. Para amostras sujeitas a um recozimento de 150mJ por pulso concluiu-se que é necessário partir de uma amostra com menos defeitos, de forma a obter uma boa cristalinidade. Quanto ao estudo da distância alvo-substrato na ablação laser, observou-se que esta tem grande influência na cristalinidade dos filmes. Amostras resultantes de deposições com maiores distâncias (5cm) entre o alvo e o substrato apresentam uma maior intensidade relativa entre os picos, favorecendo a cristalinidade das mesmas. Para distâncias muito curtas (cerca de 3,5cm), o filme é bombardeado por partículas muito energéticas da pluma que retiram os átomos das suas posições de equilíbrio, criando defeitos difíceis de eliminar, mesmo com o recozimento. No que diz respeito à influência da duração do recozimento, foram estudados tempos entre 1500 e 4000 segundos, tendo-se concluído que a cristalinidade estabiliza nos 2500 segundos, não havendo alteração da cristalinidade das amostras para valores de tempo superiores. Relativamente à influência da energia no recozimento laser, concluiu-se que pulsos mais energéticos (350mJ) favorecem a cristalinidade dos filmes.

Estudaram-se ainda as propriedades dielétricas dos filmes BCZT/metglas. Observou-se que a capacidade (permitividade elétrica) é tanto maior quanto maior a temperatura da amostra uma vez que com o aumento da temperatura há mais energia disponível para que as cargas se possam mover localmente e seguir o campo elétrico alternado aplicado. Notou-se uma mudança de comportamento da condutividade entre os 100 e os 160°C, justificada pela

transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica. Aplicando o modelo de Cole-cole, ajustaram-se as curvas aos dados experimentais obtendo-se os parâmetros de ajuste.

Produziram-se também estruturas multiferróicas de titanato de bário sobre terfenol (TERBTO), sendo que para este sistema não foi necessário recorrer a recozimento laser. Variaram-se as condições de deposição e estudou-se a morfologia do sistema por microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Para uma deposição com uma energia de 400mJ por pulso laser e frequência de 5Hz, obteve-se uma taxa de deposição de 29.5nm/min. As imagens em SEM mostraram que a filme se encontrava levantado em alguns locais pelo que a adesão deste à amostra não é ainda a ideal. Morfologicamente, a superfície apresentava aspeto poroso formando agregados de BTO com diferentes escalas de tamanhos. Na análise dos filmes por difração de raios-X, determinou-se que a célula tetragonal apresentava os parâmetros de rede,  $a = 4.00452\text{\AA}$  e  $c = 4.021393\text{\AA}$  que representam, respetivamente, uma ligeira expansão e contração, face aos valores tabelados, em virtude da interação mecânica com o substrato.

Relativamente à caracterização dielétrica dos sistemas de BTO sobre terfenol, observou-se que até aos 120°C, a capacidade é tanto maior quanto maior a temperatura da amostra pois, com o aumento da temperatura há mais energia disponível para que as cargas se movam localmente e sigam o campo elétrico alternado aplicado. Dependendo da frequência a que é medida a amostra, é ainda possível observar uma inversão de comportamento da capacidade justificado pela transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica. Esta transição de fase dá-se a temperaturas mais elevadas conforme aumenta a frequência. Este comportamento do tipo “relaxor” aponta para a presença de heterogeneidades, porosidades e defeitos no filme de BTO, de acordo com os resultados de SEM. Quanto à condutividade, esta atinge o máximo a cerca de 30°C, consistente com a transição estrutural do BTO de ortorrômbico para tetragonal em filmes, subindo posteriormente de forma lenta até aos 140°C. A partir deste valor de temperatura, a condutividade sobe significativamente.

Por fim, foram preparados por ablação a laser filmes finos bicamada, compostos por uma camada de  $\text{LiNbO}_3$  depositada sobre um filme de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sobre substratos de Si cobertos com platina (001). As imagens de microscopia eletrónica mostram filmes densos, com espessuras de camada de ferrite de cobalto e niobato de lítio na faixa de 100-200nm e 400-800nm, respetivamente. Nas condições em que as amostras foram produzidas, determinou-se que a taxa de deposição para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi de 2.03nm/min e de 12.54nm/min para  $\text{LiNbO}_3$ . Relativamente à morfologia da superfície, observaram-se grãos de  $\text{LiNbO}_3$  com dimensões entre



130 e 350nm, aproximadamente. Analisando as amostras em espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, observou-se a presença dos elementos químicos esperados, nomeadamente  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que compõem a amostra, não apresentando impurezas inseridas nela.

Analisadas as amostras destes filmes finos bicamada por difração de raios-X determinou-se que os filmes são policristalinos.  $\text{LiNbO}_3$  apresenta uma estrutura romboédrica com os parâmetros de rede,  $a = 4.2773\text{\AA}$ ,  $c = 13.861\text{\AA}$  (rede hexagonal equivalente), sendo que a primeira apresenta uma contração e a segunda uma expansão face aos valores tabelados. O  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi identificado como estrutura cúbica com um parâmetro de rede,  $a = 8.2688\text{\AA}$ , representando uma contração ao valor tabelado, resultando da interação mecânica com o substrato e com a camada de  $\text{LiNbO}_3$ .

As propriedades dielétricas do sistema foram caracterizadas por espectroscopia de impedância, para temperaturas entre 15 e 200°C, na faixa de frequência entre 10Hz e 3MHz. Verificou-se que a variação da permitividade dielétrica com a frequência é bem descrita pelo modelo de Havriliak-Negami, incluindo uma contribuição de condutividade. Modelizou-se e ajustou-se a permitividade elétrica (componentes reais e imaginários), tendo-se obtido os tempos de relaxação correspondentes à difusão de lacunas de oxigénio e à mobilidade de eletrões. Obtiveram-se as respetivas energias de ativação.

Neste modelo, considerou-se o conjunto de dois materiais como um único condensador, quando o ideal seria ter-se considerado dois condensadores em série. Nesse caso, cada material constituiria um dielétrico num condensador, uma vez que esta situação se adequa mais ao sistema analisado. Assim, sugere-se a implementação desta consideração em trabalhos futuros, sendo expectável obter-se melhores ajustes de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , bem como valores de energias de ativação mais próximos da literatura. Sugere-se ainda tratamento da superfície dos substratos de Si cobertos com platina de forma a conseguir melhor adesão entre estes e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Finalmente, uma vez demonstrada, neste trabalho, a capacidade de desenvolver estas nanoestruturas e conhecidos os parâmetros otimizados para a sua preparação, será agora importante proceder à sua caracterização magnética e magnetoelétrica, estudando os efeitos acoplados resultantes da interação entre as fases ferroelétrica e ferromagnética envolvidas.



## 7. Referências

- 
- [1] I. Takeuchi e M. Wutting, "Ultrasensitive magnetoelectric thinfilm magnetometer and method of fabrication". Estados Unidos Patente US 7,345,475 B2, 2008.
- [2] H. A. Wilson, "On the electric effect of rotating a dielectric in a magnetic field", *Phil. Trans. R. Soc.*, vol. 204, p. 121, 1905.
- [3] P. Curie, "Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique", *J. Physique*, vol. 3, p. 393, 1894.
- [4] P. Debye, "Remark to some new trials on a magneto-electrical direct effect", *Z. Phys*, vol. 36, p. 300, 1926.
- [5] D. N. Astrov, "The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnets", *Sov. Phys - JETP*, vol. 11, p. 708, 1960.
- [6] M. Fiebig, "Revival of the magnetoelectric effect", *J. Phys. D: Appl. Phys*, vol. 38, p. 123, 2005.
- [7] J. Ma, J. Hu e C. Nan, "Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films", *Adv. Mater.*, vol. 23, p. 1062–1087, 2011.
- [8] N. Hill, "Why are there so few magnetic ferroelectrics?", *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, p. 6694, 2000.
- [9] J. van Suchtelen, "Product properties: a new application of composite materials", *Philips Res. Rep.*, vol. 27, p. 28, 1972.
- [10] V. Gomes, "Micro - e Nanofibras multiferróicas preparadas por electrospinning", Universidade do Minho, 2016.
- [11] L. W. Martin and A. M. Rappe, "Thin-film ferroelectric materials and their applications", *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, p. 16087, 2016.
- [12] S. A. de S. Rodrigues, "Estudo de filmes finos ferroelétricos PZT com estrutura em multicamada", Universidade do Minho, 2012.
- [13] J.-M. T. Karim M. Rabe, Charles H. Ahn, Ed., *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.

- [14] A. F. Devonshire, *Advances in Physics* 3, 1954.
- [15] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition. USA, 2004.
- [16] M. Fiebig, “The evolution of multiferroics”, *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, p. 1, 2016.
- [17] L W Martin, S P Crane, Y-H Chu, M B Holcomb, M Gajek, M Huijben, C-H Yang, N Balke and R Ramesh, *Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. Phys.: Condens. Matter* 20 434220, 2008.
- [18] M. Vopsaroiu et al., “Experimental determination of the magnetoelectric coupling coefficient via piezoelectric measurements”, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 4, p. 45106, 2008.
- [19] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, and J. F., “Scott: Multiferroic and magnetoelectric materials”, *Nature*, vol. 442759, no. August, pp. 759–765, 2006.
- [20] Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, Shuxiang Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions”, *Journal Of Applied Physics* 103, 031101, 2008.
- [21] P. M. P. de Sá, “Filmes finos nanoestruturados de ferrite de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  disperso numa matriz de niobato de chumbo para nanocompósitos magnetoelétrico”, Universidade do Minho, 2010.
- [22] D. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, and K. Subhadra, *Micro-and Macro-Properties of Solids*. Berlin, Heidelberg: New York: Springer, 2006.
- [23] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*. Londres (RU): Elsevier Academic Press, 2004.
- [24] Kremer F., Schonhals A., Luck W. *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, 2002.
- [25] M. M. Vijatovi, J. D. Bobi, and B. D. Stojanovi, “History and challenges of barium titanate: Part II”, *Sci. Sinter.*, vol. 40, no. 3, pp. 235–244, 2008.
- [26] G. Arlt, D. Hennings, and G. d. With, “Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics”, *J. Appl. Phys.*, vol. 58, 1985.
- [27] J. M. G. C. A. Barbosa, “Nano-estruturas compósitas multiferroicas”, Universidade do Minho, 2013.

[28] MINI PHYSICS SUNYSB, Matt Dawber's group. Perovskite Oxide Ferroelectrics. Disponível em: <<http://mini.physics.sunysb.edu/~mdawber/research.htm>> Acesso a 17 de outubro de 2018.

[29] S. Lin, T. Lü, C. Jin, and X. Wang, "Size effect on the dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> nanoceramics in a modified Ginsburg-Landau-Devonshire thermodynamic theory", Phys. Rev. B, vol. 74, p. 134115, 2006.

[30] Y. He, "Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanatebased ceramics", Thermochim. Acta, vol. 419, no. 1–2, pp. 135–141, 2004.

[31] C. Sofia and L. Fernández, "Optimization of Laminated Magnetoelectric Structures Based on Electroactive Polymers", Universidade do Minho, 2015.

[32] Liu, C., et. al., "Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings", J. Am. Chem. Soc., 122, 6263, 2000.

[33] J. Barbosa, B. G. Almeida, J. A. Mendes, and A. G. Rolo, "Nanogranular BaTiO<sub>3</sub>–CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films deposited by pulsed laser ablation", Journal of Appl. Physics 101, 2007.

[34] Gui, L, "Periodically Poled Ridge Waveguides and Photonic Wires in LiNbO<sub>3</sub> for Efficient Nonlinear Interactions", University of Paderborn, 2010.

[35] I. A. D. T. Gomes, "Manganite thin films deposited on piezoelectric substrates", Universidade do Minho, 2013.

[36] H. Förster, J. Vogt, "Excimer Laser-Annealing of Amorphous Silicon Layers", Proceedings of the COMSOL Conference, 2011.

[37] T. J. Jackson and S. B. Palmer, "Oxide superconductor and magnetic metal thin film deposition by pulsed laser ablation: a review", J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 27, p. 1581\_1594, 1994.

[38] C. Brinker e G. Scherer, Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, San Diego, CA, USA: Academic Press, Inc., 1990.

[39] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films. Acad. Press, 1992.

- [40] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films - Deposition and Structure*, 2ª Edição ed., San Diego, EUA: Academic Press, 2001.
- [41] C. W. Shneider and T. Lippert, "Laser Ablation and Thin Film Deposition", in *Laser Processing of Materials*, Berlin Heidelberg: Springer, 2010.
- [42] M. E. Botello-Zubiate, D. Bueno-Baqués, J. F. Vaquerizo, L. E. Fuentes Cobas e J. A. Matutes-Aquino, "Magnetoelectric Measurements by Two Different Methods of Cobalt Ferrite Barium Titanate Composites", *Ferroelectrics*, vol. 338, 2006.
- [43] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino e H. E. Kim, "Piezoelectric and magnetoelectric properties of Lead Zirconate Titanate / Ni-Ferrite particulate composites", *J Electroceram*, vol. 7, 2001.
- [44] L. W. Martin and A. M. Rappe, "Thin-film ferroelectric materials and their applications", *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, p. 16087, 2016.
- [45] A. J. Hick, "Rapid surface heat treatments - a review of laser and electron beam hardening", *Heat Treat. Met.*, vol. 10, pp. 3–11, 1983.
- [46] D. L. Bourell, H.L.Marcus, J. W. Barlow, and J.J. Beaman, "Selective laser sintering of metals and ceramics", *Int. J. Powder Metall.*, vol. 28, p. 369, 1992.
- [47] X. Wang and X. Xu, "Thermoelastic wave induced by pulsed laser heating", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Technol.*, vol. 73, pp. 107–114, 2001.
- [48] J. S. Im et al., "Controlled Super-Lateral Growth of Si Films for Microstructural Manipulation and Optimization", *Phys. Status Solidi A Appl. Mater. Sci.*, vol. 166, p. 603, 1998.
- [49] B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Reading - EUA: Addison-Wesley, 1956.
- [50] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2ª Ed. ed., Berlim: Springer, 1998.
- [51] G. Hoflinger, "Brief History of Coating Technology for Electron Microscopy (Au coating)." Leica Microsystems, 2013.
- [52] SEMAT. NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD). Disponível em: <[http://www.semat.lab.uminho.pt/Equipamento\\_1.htm](http://www.semat.lab.uminho.pt/Equipamento_1.htm)> Acesso a: 10 de outubro de 2018.

---

[53] H. Donnerberg, S. Tomlinson, C. Catlow, "Defects in LiNbO<sub>3</sub>—II. Computer simulation", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 52, 1991.

[54] N. Ponpandian, P. Balaya e A. Narayanasamy, "Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14, p. 3221, 2002.